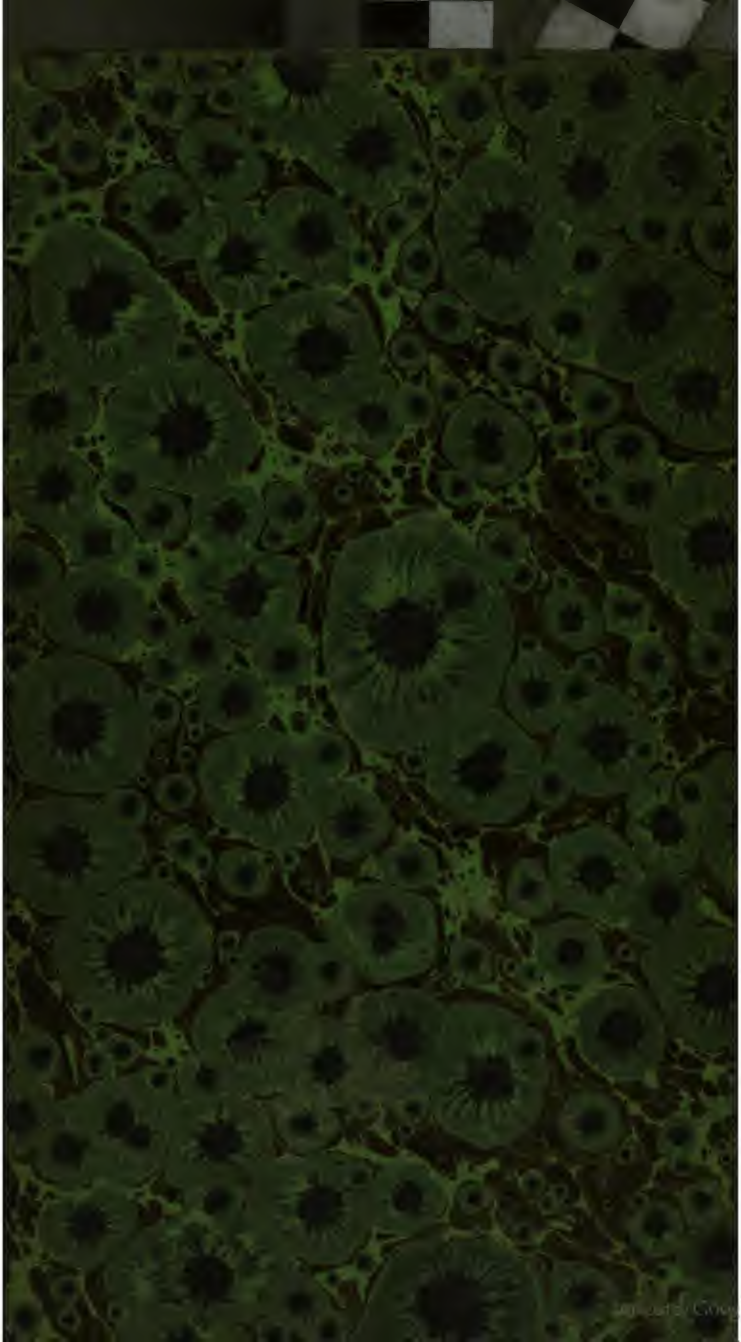
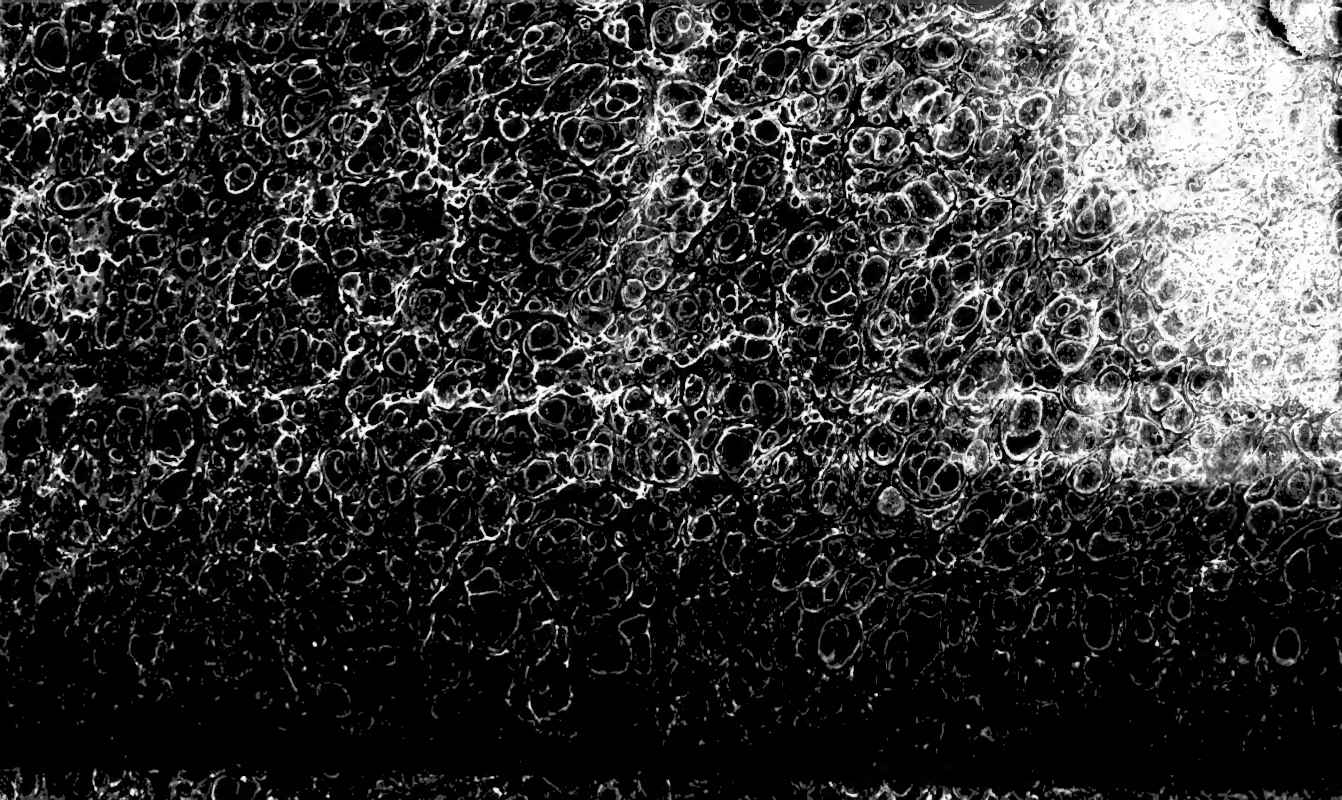


UNI ENT



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU HALLE.

JAHRGANG 1848.

ERSTER BAND.

MIT EINER STEINDRUCKTAFEL.

LEIPZIG 1848.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU HALLE.

DREI UND VIERZIGSTER BAND.

MIT EINER STEINDRUCKTAFEL.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

HERMANN, VAN KERCKHOFF, KERNDT, NAUMANN, RAMMELSBERG, SCHARLING, SCHEERER, SCHULZE, SUCKOW, WERTHER, WIEDEMANN.

LEIPZIG 1848.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhalt des drei und vierzigsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

		Seite
I.	Ueber die Condensation der Wasseratome in den wasserhaltigen Säuren. Von C. Fr. Naumann	1
II.	Ueber einige Puncte aus dem Gebiete der polymeren Isomorphie, welche von den Herren Naumann, Haidinger, Blum und Rammelsberg in Frage gestellt worden sind. Von Th. Scheerer in Freiberg	10
III.	Untersuchungen russischer Mineralien. Von R. Hermann. (9. Fortsetzung.) 31. Ueber die Zusammensetzung der Epidote, so wie über heteromere Mineralien im Allgemeinen .	35
IV.	Ermittelung der Verfälschung von Rohrzucker mit Stärke- und Traubenzucker	71
V.	Bemerkungen über die Chlorsäure und die chlorsauren Salze. Von L. Thompson	73
VI.	Analysen von Mineralien und technischen Producten . . .	74
VII.	Ueber das goldhaltige Glas. Von H. Rose	75
VIII.	Ueber Liebig's Methode, arsenfreies Antimon darzustellen	78
IX.	Die Wirkung des Zinkes auf selenige Säure	79
	Literatur	80

Zweites und drittes Heft.

X.	Untersuchungen russischer Mineralien. Von R. Hermann. 31. Ueber die Zusammensetzung der Epidote, so wie über heteromere Mineralien im Allgemeinen. (Schluss.) . . .	81
XI.	Ueber das Chromoxydul. Von Adolph Moberg . . .	114
XII.	Ueber die Mellithsäure. Von O. L. Erdmann und R. F. Marchand	129
XIII.	Untersuchungen über die Samen von Peganum Harmala. Von J. Fritzsche. (2. Fortsetzung.)	144
XIV.	Ueber das Harmalaroth. Von J. Fritzsche	155

Digitized by Google

Seite

XV. Ueber die Entwickelung und Zusammensetzung der Conferven. Von Mitscherlich. (Erster Theil.) 158

XVI. Untersuchungen über die Erscheinungen der Respiration bei den verschiedenen Thierclassen. Von V. Regnault, J. Reiset und Millon 166

XVII. Ueber die Verdauung der geistigen Getränke. Von Bouchardat und Sandras 175

XVIII. Ueber das Blut. (Brief von Béclard an Dumas.) . . . 183

XIX. Ueber das Santonin 186

XX. Ueber die fetten Säuren des Ricinusöls 189

XXI. Verbesserung in der Photographie auf Papier. Von Blanquard-Évrard 190

XXII. Zersetzungsproducte des Albumins, Fibrins, Caseïns und des Leims 191

Literatur 192

Viertes Heft.

XXIII. Ueber das specifische Gewicht der Silberlegirungen, die hydrostatische Silberprobe und die Abnutzung des Münzsilbers durch den Umlauf 193

XXIV. Ueber eine vortheilhafte Darstellung des zweifach-chromsauren Kali's, des chromsauren Bleioxyds und des zweifach-chromsauren Kalkes. Von Jacquelain. 202

XXV. Beiträge zur Mineralchemie. Von Dr. Th. Kerndt.

I. Chemische Zusammensetzung eines grünen Felsits von Bodenmais 207

II. Chemische Zusammensetzung des Cerfossilien enthaltenden Oligoklases von Boden bei Marienberg im sächsischen Erzgebirge 214

III. Ueber die chemische Zusammensetzung des Bodenits 219

IV. Chemische Untersuchung des Muromontits, eines neuen Cerminerals aus der Gegend von Mauersberg bei Marienberg im sächsischen Erzgebirge 228

XXVI. Ueber die Schiessbaumwolle. (Fortsetzung.) 242

XXVII. Die eigenthümlichen Bestandtheile der Anacardiumfrüchte 250

XXVIII. Ueber den Einfluss der Temperatur auf das specifische Gewicht der Niobsäure. Von H. Rose 254

XXIX. Notizen.

1. Kältemischung 255

2. Zinnchlorür als Antichlor . . . . . —

3. Nickelhaltiges Kupfer 256

4. Arsenikflecken . . . . . —

Digitized by Google

Fünftes Heft.

Seite

XXX. Ueber den Döglingthran. Vom Prof. E. A. Scharling in Copenhagen 257

XXXI. Ueber eine neue, aus dem Harnstoff entstehende Verbindung. Von Gustav Wiedemann in Berlin 271

XXXII. Liebig's Untersuchung der Flüssigkeiten des Fleisches 281

XXXIII. Chemische Untersuchungen über das Blut. Von Poggiale, Professor der Chemie am Militärhospitale zu Lille 292

XXXIV. Ueber die Zusammensetzung des Blutes der neugeborenen Thiere. Von Poggiale 295

XXXV. Ueber die Einwirkung eines Gemenges von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure auf einige organische Stoffe. Von A. Cahours 298

XXXVI. Ueber ein neues chlorhaltiges, aus der holländischen Flüssigkeit entstehendes Product. Von Isidor Pierre 301

XXXVII. Gutta Percha 307

XXXVIII. Ueber das specifische Gewicht des Selens. Vom Grafen Fr. v. Schaffgotsch 308

XXXIX. Ueber die Zersetzung des Wassers durch die Wirkung der Wärme 309

XL. Photographie 311

XLI. Analysen von Mineralien und Legirungen.

1) Vanadinsaures Kupfer-Bleioxyd 312
2) Eisenpyroxen . . . . . —
3) Aphthonit 313
4) Zirkon . . . . . —
5) Kalkoligoklas 314
6) Ein Mineral von Helsingfors . . . . . —
7) Pistomesit 315
8) Hauerit . . . . . —
9) Kalkspath vom Andreasberg 316
10) Agalmatolith . . . . . —
11) Goldamalgam 317
12) Nickelspeise . . . . . —
13) Analyse einer alten peruvianischen Legirung . . —

Literatur 318

Sechstes Heft.

XLII. Ueber die Verbindungen der Phosphorsäure und Arsenikäure mit Uranoxyd. Untersuchung des Chalkoliths und Uranits. Vorschlag zu einer neuen Bestimmungsweise der Arseniksäure. Von G. Werther 321

XLIII. Analyse des Mineralwassers von Mondorff bei Luxemburg. Von Dr. P. J. van Kerckhoff 350

Digitized by Google

Seite

XLIV. Beschreibung eines für chemische Laboratorien anwendbaren Gebläseapparates. Von Franz Schulze in Eldena . 368
XLV. Ueber einige Eigenschaften des Jods, Phosphors, der Salpetersäure u. s. w. Von Niépce de St. Victor . . . 372
XLVI. Fortsetzung der Untersuchungen über den Einfluss des mit dem Futter gemischten Kochsalzes auf das Gedeihen des Viehes. Von Boussingault 383
XLVII. Ueber die Gegenwart mehrerer Metalle im Blute des Menschen. Von E. Millon 388
XLVIII. Zusammensetzung des Bluts 390
XLIX. Ueber die Milchsäure und ihre Salze. Von Engelhardt und Maddrell . . . . . —
L. Darstellung des Chloroforms. Von Huraut und Larocque 396
LI. Darstellung des Chloroforms 397
LII. Die Formel des Chinons (Chinoyls) . . . . . —
LIII. Entzündung der Luft in Erzminen. Von A. Daubrée . . 398
LIV. Quantitative Bestimmung des Chroms durch Kohlensäure . —
LV. Ueber das Vorkommen von natürlichem kohlensaurem Manganoxydul in Irland. Von Robert Kane 399

Siebentes und achtes Heft.

LVI. Ueber die Bedeutsamkeit einzelner Begrenzungstheile einer Krystallform auf die Verwitterung der wasserhaltigen Hydrolyte. Vom Professor G. Suckow in Jena 401
LVII. Ueber die mineralogische und chemische Beschaffenheit der Gesteine der Vogesen. Von A. Delesse 417
LVIII. Ueber die Analyse der Sauerstoffverbindungen des Schwefels. Von J. Fordos und Gélis 449
LIX. Ueber die Pentathionsäure von Wackenroder. Von G. A. Lenoir 455
LX. Neue Abhandlung über die Schwefelsäuren. Von Fordos und Gélis 456
LXI. Neues Verfahren, krystallisirte Verbindungen auf trockenem Wege zu erhalten, und dessen Anwendung zur Darstellung künstlicher Mineralien. Von Ebelmen. 472
LXII. Chemische Notizen.
1) Ueber das sogenannte Terpentinölhydrat 499
2) Ueber das Vorkommen des Berberins in der Berberis- und Columbo-Wurzel 501
3) Ueber die Eisencyanüre des Strychnins und Brucins . 505
LXIII. Ueber Preisser's Methode der Reindarstellung der organischen Pigmente und seine Theorie über deren Constitution; ferner über den Farbstoff der Anchusa tinctoria und des Sandelholzes 507
LXIV. Ueber die Cochenille 511

Digitized by Google

I.

Ueber die Condensation der Wasseratome in den wasserhaltigen Säuren.

Von

Carl Friedrich Naumann.

Während meines Aufenthaltes in Stockholm, im Jahre 1822, wurde ich auf eine Untersuchung der Condensationsgesetze geführt, welchen die Wasseratome bei ihrer Verbindung mit Säuren unterworfen sind. Ich stellte damals diese Untersuchung zunächst für Schwefelsäure und Essigsäure an, und gelangte dabei, in der Voraussetzung, dass die Condensationsgrösse eine Function der *Volume* der Säure- und Wasser-Atome sein müsse, auf ein ganz einfaches Gesetz, welches für *diese* beiden Säuren die Condensation der zu ihnen hinzutretenden Wasser-Atome recht genau darzustellen schien.

Da ich später durch ganz andere Studien und Beschäftigungen in Anspruch genommen wurde, so kam die Sache in Vergessenheit, bis mir neulich der Zufall die Blätter wieder vor die Augen brachte, auf denen ich damals die Resultate meiner Untersuchung unserm hochverehrten Berzelius vorgelegt hatte. Ich versuchte jetzt, ob dasselbe Gesetz auch für die Salpetersäure Gültigkeit habe, und da diess in der That der Fall zu sein scheint, so erlaube ich mir den Gegenstand zu veröffentlichen, um Andere zu einer Prüfung desselben zu veranlassen, und so eine Entscheidung darüber herbeizuführen, ob das von mir aufgefundene Gesetz wirklich zu adoptiren sei.

Eine möglichst genaue Revision der specifischen Gewichte einer und derselben Säure in ihren Verbindungen mit 1, 2, 3 u. s. w. Wasser-Atomen wird das sicherste Mittel zur Prüfung des Gesetzes abgeben. Sollte sich dasselbe bestätigen, so ist zu vermuthen, dass wohl auch für andere Verbindungen ähn-

Digitized by Google

liche Gesetze stattfinden werden, worüber ich jedoch zur Zeit noch keine Untersuchungen angestellt habe.

Ausdruck des Condensationsgesetzes.

Dafern es erlaubt ist, aus *drei* Fällen eine *allgemeine* Regel abzuleiten, so würde sich das in Rede stehende Gesetz für *Sauerstoff*säuren folgendermaassen aussprechen lassen:

Wenn sich eine Säure, welche n Atome Sauerstoff enthält, mit Wasser verbindet, so wird die Condensationsgrösse (oder die Volumverminderung) jedes neu hinzutretenden Wasser-Atomes, mit Ausnahme des $n$ten, durch die Proportion

$$v : \varphi = \varphi : c$$

bestimmt, in welcher

v das Volumen des Säureatomes *vor* der Aufnahme des neuen Wasseratomes,

φ das Volumen eines gewöhnlichen oder *nicht* condensirten Wasseratomes, und

c die Verminderung dieses Volumens, oder die Condensationsgrösse des Wasseratomes

bedeutet. Für das $n$te Wasseratom selbst aber gilt die Proportion

$$v : \psi = \psi : c,$$

in welcher v und c die vorherige Bedeutung haben, ψ aber das Volumen des *condensirten* $(n-1)$ten Wasseratomes bedeutet.

Nach der Aufnahme des $n$ten Wasseratomes scheint bei manchen Säuren gar keine Condensation mehr stattzufinden, in welchem Falle das $(n+1)$te und alle ferneren Wasseratome mit unverändertem Volumen eintreten und alle weiteren Verdünnungen der Säure nur ein *Gemenge* von $n$fach gewässerter Säure mit Wasser zur Folge haben würden.

Ich will zunächst zeigen, dass für Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure, nach den bekannten specifischen Gewichten ihrer verschiedenen Wässerungsstufen, die vorstehenden Gesetze so weit erfüllt sind, als es sich nur erwarten lässt.

Nachweisung des Gesetzes für Schwefelsäure.

Bei meiner ersten Untersuchung legte ich Dalton's Tabelle über den Gehalt an trockner Säure und die entspre-

Digitized by Google

chenden Gewichte zu Grunde. Sie giebt zunächst folgende Elemente:

Schwefelsäure mit 1 Ḣ hat spec. Gewicht = 1,850,
„ „ 2 Ḣ „ „ „ = 1,791,
„ „ 3 Ḣ „ „ „ = 1,666.

Die nächste Wässerungsstufe lässt sich aus Dalton's Tabelle nur durch unsichere Interpolation bestimmen. Man erhält so für die 4fach gewässerte Säure das Gewicht 1,560, was aber gewiss zu gross ist; denn in Darcet's Tabelle wird das specifische Gewicht der 4fach gewässerten (oder 64,37 p. C. Vitriolöl haltenden) Säure zu 1,515 angegeben, worauf auch Vauquelin's Tabelle verweist. Nehmen wir also den Mittelwerth aus Dalton's und Darcet's Angaben, so erhalten wir 1,537.

Das specifische Gewicht der fünften Wässerungsstufe würde aus Dalton's Tabelle nur sehr ungefähr abzuleiten sein. Die Tabellen von Darcet und Vauquelin geben aber sehr nahe für die 5fach gewässerte (oder 58,02 p. C. Vitriolöl haltende) Säure die specifischen Gewichte 1,454 und 1,466, deren Mittelwerth 1,460 noch etwas zu hoch ist, weil diese Wässerungsstufe, genau berechnet, nicht 47,38, sondern nur 47,12 p. C. wasserfreier Säure enthält. Wir können daher 1,458 als das wahrscheinliche Gewicht betrachten.

Demnach erhalten wir folgende Elemente als Grundlagen unserer Berechnung *):

Schwefelsäure mit	Atomgewicht.	Spec. Gewicht.	Atomvolum.	Volum des neu hinzugetretenen Wasseratomes.	Condensationsgrösse.
1 Ḣ	613,64	1,850	331,7	—	—
2 Ḣ	726,12	1,791	405,4	73,7	38,78
3 Ḣ	838,60	1,666	503,4	98,0	14,48
4 Ḣ	951,08	1,537	618,8	115,4	—3,08
5 Ḣ	1063,56	1,458	729,4	110,6	1,88.

Berechnet man nun nach der Proportion

$$v : \varphi = \varphi : c,$$

*) Um etwaigen Bedenken zu begegnen, habe ich die Atomgewichte von Berzelius statt der kürzeren Zahlen zu Grunde gelegt.

Digitized by Google

indem man $v = 331{,}7$ und $\varphi = 112{,}48$ setzt, die Condensationsgrösse c des zweiten Wasseratomes, so findet man

$$c = 38{,}14$$

und folglich das Volum desselben $\psi = \varphi - c = 74{,}34$, so wie das Atomvolum der zweifach gewässerten Säure $v' = 406{,}04$.

Bestimmt man ferner nach der Proportion

$$v' : \psi = \psi : c$$

die Condensationsgrösse des dritten Wasseratomes, so findet man

$$c = 13{,}61$$

und folglich das Volum dieses Wasseratomes $= 98{,}87$, so wie das Atomvolum der dreifach gewässerten Säure $v'' = 504{,}91$.

Diese Resultate entsprechen ***sehr nahe*** denjenigen, welche aus den specifischen Gewichten abgeleitet worden sind. Die eben so abgeleiteten Atomvolume der vierfach und fünffach gewässerten Säure beweisen aber wohl, dass über das ***dritte*** Wasseratom hinaus ***gar keine*** Condensation mehr stattfindet; denn es ist gewiss höchst unwahrscheinlich, dass das vierte Wasseratom eine geringe ***Expansion,*** und das fünfte Atom wiederum eine ganz kleine ***Condensation*** erleidet. Die auf ein solches Verhalten hinweisenden ***Zahlen*** können ihren Grund nur in fehlerhaften Bestimmungen der specifischen Gewichte haben, und man darf wohl annehmen, dass sich bei ganz genauen specifischen Gewichten für das vierte wie für das fünfte Wasseratom statt der Zahlen **115,4** und **110,6** die Zahl **112,48** ergeben würde.

Weit weniger entsprechen unserer Theorie die in Ure's Tabelle aufgeführten specifischen Gewichte, wie folgende Uebersicht lehrt:

Schwefelsäure mit	Spec. Gewicht nach Ure.	Atomvolum.	Volum des neu hinzugetretenen Wasseratomes nach dem sp. G.	nach d. Theorie.
1 Ḣ	1,8485	332,0	—	—
2 Ḣ	1,7636	411,7	79,7	74,37
3 Ḣ	1,6346	513,0	101,3	98,87
4 Ḣ	1,5348	619,7	106,7	112,48
5 Ḣ	1,4636	726,7	107,0	112,48
6 Ḣ	1,4098	834,2	107,5	112,48.

Wenn auch hier eine bedeutende Abweichung zwischen den aus den specifischen Gewichten berechneten und den aus der Theorie gefolgerten Volumgrössen der Wasseratome hervortritt,

Digitized by Google

so scheinen doch die *constanten* Volumgrössen des 4., 5. und 6. Wasseratomes *dar*auf hinzudeuten, dass über das *dritte* Wasseratom hinaus *keine* Condensation mehr stattfindet, indem wohl kaum anzunehmen sein dürfte, dass solche Condensation für jedes folgende Wasseratom einen constanten Werth habe.

Die in den Lehrbüchern gewöhnlich aufgeführten specifischen Gewichte der drei ersten Wässerungsstufen der Schwefelsäure, nämlich 1,850, 1,780 und 1,632, führen endlich auf folgende Resultate:

Volumen	Berechnet nach dem spec. Gew.	nach der Theorie.
des 2. Wasseratoms	76,2	74,36
des 3. Wasseratoms	105,9	98,92.

Wenn man bedenkt, dass *kleine* Fehler des specifischen Gewichtes verhältnissmässig grosse Aenderungen der Atomvolume zur Folge haben, und dass nach Ure's Bemerkung die *Temperatur* einen sehr starken Einfluss auf die Dichtigkeit der wasserhaltigen Schwefelsäure ausübt, so möchte es wohl immer noch zweifelhaft erscheinen, ob die späteren Bestimmungen den Dalton'schen vorzuziehen sind. Es ist daher sehr wünschenswerth, dass die specifischen Gewichte der verschiedenen Wässerungsstufen der Schwefelsäure einer nochmaligen sorgfältigen Revision durch directe Versuche unterworfen werden.

Nachweisung des Gesetzes für Salpetersäure.

Unter Zugrundlegung von Ure's Tabelle über den Wassergehalt und das specifische Gewicht der Salpetersäure erhalten wir folgende Elemente:

Salpetersäure mit	Gehalt an $\ddot{N}$ p. C.	Atomgewicht.	Spec. Gewicht.	Atomvolum.	Volum des neu hinzugetretenen Wasseratoms.	Condensationsgrösse.
1 $\dot{H}$	85,72	787,54	1,521	517,78		
2 $\dot{H}$	75,07	900,02	1,485	606,06	88,28	24,20
3 $\dot{H}$	66,67	1012,50	1,453	696,83	90,77	21,71
4 $\dot{H}$	60,01	1124,98	1,420	792,24	95,41	17,07
5 $\dot{H}$	54,55	1237,46	1,384	894,12	101,88	10,60
6 $\dot{H}$	50,01	1349,94	1,362	991,14	97,02	15,46
7 $\dot{H}$	46,16	1462,42	1,3376	1093,32	102,18	10,30.

Digitized by Google

Aus den Volumen des 6. und 7. Wasseratomes scheint zu folgen, dass bei der Salpetersäure auch über das 5. Wasseratom hinaus noch eine Condensation der ferner hinzutretenden Wasseratome stattfindet. Gehen wir nun von dem Atomvolum der *ein*fach gewässerten Säure aus und berechnen wir nach der Proportion

$$v : \varphi = \varphi : c$$

die Condensationsgrösse der Volume des zweiten, dritten und vierten Wasseratomes, so wie nach der Proportion

$$v : \psi = \psi : c$$

das Volum des fünften Wasseratomes, darauf wieder nach der Proportion

$$v : \varphi = \varphi : c$$

die Volume des sechsten und siebenten Wasseratomes, so erhalten wir nachstehende Werthe, welchen zur Vergleichung die aus den specifischen Gewichten berechneten Werthe beigesetzt sind:

Salpetersäure mit	Atomvolum, berechnet nach sp. Gew.	nach d. Theorie.	Volum des neu hinzugetretenen Wasseratomes nach sp. Gew.	nach d. Theorie.
1 Ḣ	517,78	517,78	—	—
2 Ḣ	606,06	605,83	88,28	88,05
3 Ḣ	696,83	697,43	90,77	91,60
4 Ḣ	792,24	791,77	95,41	94,34
5 Ḣ	894,12	893,01	101,88	101,24
6 Ḣ	991,14	991,32	97,02	98,31
7 Ḣ	1093,32	1091,04	102,18	99,72.

Für die Salpetersäure findet also eine so nahe Uebereinstimmung zwischen Erfahrung und Theorie statt, dass man die letztere als vollkommen gerechtfertigt betrachten möchte.

Wenn über das fünfte Wasseratom hinaus ***keine*** Condensation mehr einträte, so würden die Volume der sechsfach und siebenfach gewässerten Säure die Werthe **1003,8** und **1116,28** statt der aus den specifischen Gewichten berechneten Werthe **991,14** und **1093,33** haben müssen; eine Abweichung, die zu bedeutend ist, um jene Annahme zulässig erscheinen zu lassen.

Nachweisung des Gesetzes für Essigsäure.

Die Essigsäure zeigt bekanntlich nach den Beobachtungen von Gehlen und Mollerat das eigenthümliche Verhältniss,

Digitized by Google

dass ihr specifisches Gewicht bis zur Aufnahme des dritten Wasseratomes fortwährend zunimmt, weiterhin aber wiederum abnimmt, so dass angeblich die achtfach gewässerte Säure dieselbe Dichtigkeit hat, wie die einfach gewässerte Säure. Diese ganz merkwürdige Erscheinung wird gewissermaassen als der Prüfstein unseres Gesetzes zu betrachten sein, dessen Richtigkeit eine Bürgschaft gewinnen dürfte, wenn es uns gelingt, jene allmählige Zunahme und Abnahme des specifischen Gewichtes aus ihm abzuleiten.

Aus denen im Lehrbuche von Berzelius stehenden Angaben, so wie aus der Tabelle von Mollerat ergeben sich aber folgende Elemente:

Essigsäure mit	Atomgewicht.	Specif. Gewicht.	Atomvolum.	Volum des neu hinzugetretenen Wasseratomes.	Condensationsgrösse.
1 Ḣ	750,40	1,0630	705,92	—	—
2 Ḣ	862,88	1,0757	802,16	96,24	16,24
3 Ḣ	975,36	1,0792	903,78	101,62	10,86
4 Ḣ	1087,84	1,0751	1011,83	108,05	4,43
5 Ḣ	1200,32	1,07287	1118,80	106,97	5,51
7 Ḣ	1425,28	1,0655	1337,70	109,45	3,03
8 Ḣ	1537,76	1,0632	1446,40	108,70	3,78.

Berechnet man nun das Volum des zweiten Wasseratomes, $\psi = \varphi - c$, nach der Proportion

$$v : \varphi = \varphi : c,$$

indem man $v = 705{,}92$ und $\varphi = 112{,}48$ setzt, so folgt

$$\psi = 94{,}56$$

und daraus das Volum der zweifach gewässerten Säure:

$$v' = 800{,}48.$$

Setzt man ferner dieses Volum, so wie den Werth von ψ, in die Proportion

$$v' : \psi = \psi : c',$$

so ergiebt sich das Volum ψ' des dritten Wasseratomes

$$\psi' = \varphi - c' = 101{,}31$$

und folglich das Volum der dreifach gewässerten Säure $= 901{,}79$.

In der Voraussetzung, dass das vierte Wasseratom keine Condensation erleidet, würde sich das Volum der vierfach gewässerten Säure zu **1014,27** bestimmen, was noch recht wohl mit der aus dem specifischen Gewichte folgenden Grösse ver-

Digitized by Google

einbar ist. Allein die ferneren Wässerungsstufen erhalten unter derselben Voraussetzung lauter auffallend grössere Atomvolume, wie folgende Uebersicht der nach der Theorie und nach den specifischen Gewichten berechneten Werthe lehrt.

Essigsäure mit	Atomvolum, berechnet nach sp. Gew.	nach d. Theorie.	Volum des neu hinzugetretenen Wasseratomes nach sp. Gew.	nach d. Theorie.
1 Ḣ	705,92	705,92	—	—
2 Ḣ	802,16	800,48	96,24	94,56
3 Ḣ	903,78	901,79	101,62	101,31
4 Ḣ	1011,83	1014,27	108,05	112,48
5 Ḣ	1118,80	1126,75	106,97	
7 Ḣ	1337,70	1351,71	109,45	
8 Ḣ	1446,49	1464,19	108,70	

Demnach bleibt es ungewiss, ob und welche Condensationsverhältnisse für das vierte und die ferneren Wasseratome anzunehmen sind. Wie dem aber auch sei, so entspricht doch die Theorie den Condensationsgrössen der *vorher*gehenden Wasseratome so genau, als es bei der muthmaasslichen Unsicherheit der specifischen Gewichte zu erwarten ist. Sie erklärt namentlich die *Zunahme* des specifischen Gewichtes bis zur Aufnahme des *dritten* Wasseratomes auf eine mit der Beobachtung sehr nahe übereinstimmende Weise.

Sollte sich also durch eine Revision der specifischen Gewichte der hier behandelten drei Säuren ergeben, dass das aufgestellte Gesetz *keine* Realität hat, so würde es gewiss als ein sehr merkwürdiger Zufall zu betrachten sein, dass seine Aussagen dennoch mit der Wirklichkeit so nahe zusammentreffen.

Folgerungen aus dem Condensationsgesetze.

Da die Salpetersäure den Beweis liefert, dass das Condensationsgesetz

$$v : \varphi = \varphi : c$$

nicht nur für das vierte, sondern auch für das dritte und zweite Wasseratom Gültigkeit hat, so liegt die Vermuthung sehr nahe, dass auch das *erste* Wasseratom *demselben* Gesetze gehorcht.

Sollte sich diese Vermuthung allgemein bestätigen, so würde uns das Gesetz ein Mittel an die Hand geben, um das specifische Gewicht der betreffenden Säure im *wasserfreien* Zustande zu *berechnen*.

Digitized by Google

Ist nämlich a das Atomgewicht einer wasserfreien Säure und s das specifische Gewicht derselben, so wird $\frac{a}{s}$ ihr Atomvolum und folglich, wenn φ das Atomvolum des Wassers ist, die Condensationsgrösse c des ersten Wasseratomes

$$c = \frac{s\varphi^2}{a},$$

folglich φ', oder das Volum desselben Atomes in der *einfach* gewässerten Säure

$$\varphi' = \varphi - c = \frac{\varphi}{a}(a - s\varphi).$$

Ist also das Atomvolum v der Säure auf dieser ersten Wässerungsstufe bekannt, so muss offenbar $v - \varphi'$ das Atomvolum der wasser*freien* Säure geben.

Demnach erhalten wir

$$v - \varphi' = \frac{a}{s}$$

oder, nach Einführung des Werthes von φ',

$$s^2\varphi^2 + a(v - \varphi)s = a^2,$$

aus welcher Gleichung sich ergiebt:

$$s = \frac{a}{2\varphi^2}[\sqrt{4\varphi^2 + (v-\varphi)^2} - (v - \varphi)].$$

Will man diess auf Schwefelsäure anwenden, so ist

$$a = 501{,}16$$
$$v = 332{,}0$$
$$\varphi = 112{,}48$$

zu setzen; man findet dann

$$s = 1{,}8819$$

als das specifische Gewicht der flüssigen wasserfreien Schwefelsäure.

Setzt man

$$a = 675{,}06$$
$$v = 517{,}30$$
$$\varphi = 112{,}48,$$

so bestimmt sich

$$s = 1{,}554$$

als das specifische Gewicht der wasserfreien Salpetersäure. Und setzt man endlich

$$a = 637{,}92$$
$$v = 705{,}92$$
$$\varphi = 112{,}48,$$

Digitized by Google

so erhält man

$$s = 1{,}0389$$

als das specifische Gewicht der wasserfreien Essigsäure. Da man die Schwefelsäure allein im wasserfreien Zustande kennt, so würde die Entscheidung über die Gültigkeit der diesen Rechnungen zu Grunde liegenden Vermuthung davon abhängig zu machen sein, dass man das specifische Gewicht der wasserfreien flüssigen Säure und das Gewicht der einfach gewässerten Säure bei *derselben Temperatur* bestimmte, um beide Gewichte mit einander vergleichen zu können. Bekanntlich giebt Bussy das Gewicht der wasserfreien Schwefelsäure zu 1,97, also weit höher an, was *gegen* unsere Voraussetzung sprechen würde.

II.

Ueber einige Puncte aus dem Gebiete der polymeren Isomorphie, welche von den Herren Naumann, Haidinger, Blum und Rammelsberg in Frage gestellt worden sind.

Von

Th. Scheerer in Freiberg.

Wohl selten wird eine neue Lehre, wenn sie sich nicht auf rein mathematische Basis stützt, in so vollkommner Art entworfen, dass sie keiner Modificationen bedürftig wäre. Jede solche Theorie ist vielmehr nur als Vorschlagsmeinung zu betrachten, die der Mitwirkung Anderer eine Prüfung anheimstellt, zu welcher es dem Blicke des Autors an Vielseitigkeit gebricht. Ist die Theorie eine in ihren Grundzügen wahre, so wird sie sich durch jede rationelle Kritik nur noch mehr befestigen, und jeder gegen sie gerichtete Einwurf wird ihr nur Gelegenheit geben, eine neue Seite ihres wohlgeordneten inneren Getriebes zu enthüllen. Eben so werthvoll wie der Beifall, welcher der hier

Digitized by Google

in Rede stehenden Lehre von sehr gewichtigen Stimmen zu Theil geworden ist, waren mir daher die Bedenken, welche einige ausgezeichnete Forscher dagegen aufgestellt haben. Ich wurde hierdurch zur schärferen Fixirung einiger Puncte geführt, welche wesentliche Momente in meiner Theorie bilden, und wage zu hoffen, dass es mir auf solche Weise gelungen sei, jene Bedenken zu heben.

In einer Reihe von Abhandlungen (Poggendorff's Ann. Bd. 68, S. 319—383; Bd. 70, S. 411—430 und S. 545—556; Bd. 71, S. 285—297 und S. 445—458; v. Leonhard & Bronn's Jahrbuch, 1846, S. 798—813) habe ich hauptsächlich folgende Thesen zu beweisen gesucht:

1) Dass der Aspasiolith als ein Cordierit zu betrachten sei, in welchem ein Theil der Talkerde durch Wasser polymer-isomorph ersetzt ist, nämlich so, dass 1 Atom $\dot{M}g$ durch 3 Atome $\dot{H}$ — bezeichnet mit $(\dot{H})$ vertreten wird.
2) Dass der Serpentin als ein Olivin gelten könne, in welchem auf gleiche Weise ein Theil der Talkerde durch Wasser erstattet ist.
3) Dass es eine sehr grosse Anzahl anderer Mineralien gebe, in denen das Wasser als eine mit $\dot{M}g$, $\dot{F}e$, $\dot{M}n$ u. s. w. polymer-isomorphe Base auftritt. (Die Formeln von mehr als 130 hierher gehörigen Mineralien wurden entwickelt.)
4) Dass Aspasiolith, Serpentin, Fahlunit, Praseolith, die Glimmer, Chlorite, der krystallisirte Talk, überhaupt alle von den betreffenden Mineralien als Gemengtheile des *Urgebirges* vorkommenden Species, ihren Gehalt an Wasser gleich bei ihrer Entstehung, also in der *Urzeit,* aufnahmen.
5) Dass es aber auch viele andere wasserhaltige Mineralien giebt, wie z. B. Neolith, welche von ganz *neuer Entstehung* sind.
6) Dass sich die Ansicht v. Bonsdorff's, dass 2 $\ddot{S}i$ in gewissen Fällen durch 3 $\ddot{A}l$ isomorph ersetzt werden, durch neuere Analysen von Amphibolen, Augiten und einigen andern Mineralien als eine begründete herausstellt.

Digitized by Google

Ich werde jetzt diese 6 Thesen der Reihe nach durchgehen und dabei sowohl die betreffenden Einwürfe der genannten Forscher zu beseitigen, als auch mich über einige andere Puncte näher zu erklären suchen.

Zur Thesis 1.

Im 40. Bande dieses Journals (Heft 1, S. 1) hat mein hochverehrter Freund Naumann, unter Anerkennung vieler der für die Annahme der polymeren Isomorphie sprechenden Thatsachen, die quantitative Seite derselben zu berichtigen gesucht, indem er gezeigt hat, dass man, beim Aspasiolith wenigstens, nicht gerade zu der Annahme genöthigt sei, dass *drei* Atome Wasser ein Atom Talkerde ersetzen, sondern dass eine grössere Wassermenge — 4 oder 5 Atome — hierin der Wahrheit noch näher käme. Naumann ging in seiner Betrachtungsweise von dem sich aus meiner Analyse des Aspasioliths ergebenden Sauerstoffverhältnisse aus, nämlich:

$$\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{i} \quad \ddot{\mathrm{A}}\mathrm{l} \quad \dot{\mathrm{R}} \quad \dot{\mathrm{H}}$$
$$26{,}18 : 15{,}12 : 3{,}63 : 5{,}98,$$

welche Proportion unter der Voraussetzung stattfindet, dass sämmtliches Eisen im Aspasiolith als Oxydul (2,46 Procent) vorkommt. Dividirt man nun den Sauerstoff des Wassers durch 3 und addirt den erhaltenen Quotienten zum Sauerstoff von $\dot{\mathrm{R}}$, so ergiebt sich:

$$\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{i} \quad \ddot{\mathrm{A}}\mathrm{l} \quad (\dot{\mathrm{R}})$$
$$26{,}18 : 15{,}12 : 5{,}62.$$

Die von mir für den Aspasiolith aufgestellte Formel, welche, wenn man $(\dot{\mathrm{R}})$ gegen $\dot{\mathrm{R}}$ vertauscht, zugleich für den Cordierit gilt,

$$(\dot{\mathrm{R}})_3\,\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{i}_2 + 3\,\ddot{\mathrm{A}}\mathrm{l}\,\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{i}$$

verlangt aber, dass der Sauerstoff von $(\dot{\mathrm{R}})$ sich zu dem von $\ddot{\mathrm{A}}\mathrm{l}$ verhalte wie 1 : 3. Die Analyse sollte also, meint Naumann, wenn wirklich *drei* Atome Wasser ein Atom Talkerde ersetzen, für $(\dot{\mathrm{R}})$ eigentlich nur $\frac{15{,}12}{3} = 5{,}04$ Sauerstoff ergeben haben, während doch 5,62 gefunden wurden. Nimmt man dagegen an, dass 1 $\dot{\mathrm{M}}\mathrm{g}$ durch 4 $\dot{\mathrm{H}}$ ersetzt wird, so erhält man den Sauer-

Digitized by Google

stoff von $(\dot{R}) = \frac{5,98}{4} + 3,63 = 5,13$; und bei der Annahme von $5\ \dot{H} = 1\ \dot{M}g$ ergiebt sich dieser Sauerstoff $= 4,83$. Beide letztere Resultate, 5,13 und 4,83, kommen der erforderten Zahl 5,04 näher als das zufolge meiner Annahme, $3\ \dot{H} = 1\ \dot{M}g$, berechnete Resultat; denn die Differenzen in den entsprechenden Fällen betragen $+0,58$, $+0,09$ und $\div 0,21$.

So richtig diese Betrachtungsweise erscheinen mag, enthält dieselbe dennoch einen Punct, welchen ich nicht billigen kann, nämlich den, dass Naumann von dem Sauerstoffgehalt der $\ddot{A}l$ als einer *durchaus feststehenden Zahl* ausgeht. Die Analyse wasserhaltiger Silicate, welche grössere Mengen Thonerde, Talkerde und Eisen (Oxyd oder Oxydul) enthalten, ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft; namentlich aber ist es mit Hülfe der uns bis jetzt zu Gebote stehenden Methoden, selbst bei der grössten Sorgfalt, nicht möglich, Thonerde und Talkerde vollkommen scharf von einander zu trennen. Bei einer jeden solchen Analyse wird also sowohl die gefundene Menge der Thonerde als die der Talkerde mit kleinen Fehlern behaftet sein, welche *relativ* dadurch noch vergrössert werden, dass sie sich bei dem einen dieser Bestandtheile *positiv*, bei dem anderen *negativ* geltend machen. Ausserdem ist es ganz ungewiss, ob alles Eisen im Aspasiolith als Oxydul auftritt, was ebenfalls zur Unsicherheit in Bezug auf den Sauerstoffgehalt von $\ddot{A}l$, oder vielmehr von $\ddot{R}$, beiträgt. Beim Cordierit habe ich gezeigt, dass in ihm sehr wahrscheinlich sämmtliches Eisen als Oxyd (mit 0,38 Sauerstoff) vorkomme, und erlaubte mir daher die Annahme, dass der Aspasiolith ebenfalls eine solche geringe Quantität Eisenoxyd enthalte.

Bei der Voraussetzung, dass im Aspasiolith und Cordierit sämmtliches Eisen als Oxydul auftrete, ergeben sich folgende Sauerstoffverhältnisse für diese Mineralien:

	$\ddot{S}i$	$\ddot{A}l$	$\dot{R}$	$\dot{H}$	
Aspasiolith	26,18 :	15,12 :	3,63 :	5,98	(1)
Cordierit	26,20 :	15,26 :	5,48		

während sich diese Verhältnisse, bei Annahme jener so eben gedachten kleinen Menge $\ddot{F}e$, umgestalten zu:

Digitized by Google

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Aspasiolith} & 26{,}18 : 15{,}52 : 3{,}38 : 5{,}98 \\ \text{Cordierit} & 26{,}20 : 15{,}64 : 5{,}26 \end{array}\right\} \quad (2)$$

Welcher dieser beiden Annahmen man sich zuwenden will, ist für unseren Zweck ziemlich gleichgültig; nur darf man, aus den eben angeführten Gründen, keinem dieser Sauerstoffverhältnisse eine *mathematische* Genauigkeit zuschreiben, am wenigsten aber von dem Verhältnisse $\ddot{R} : \dot{R}$ oder $(\dot{R})$ verlangen, dass es der stöchiometrischen Formel mit vollkommenster Schärfe entspreche. Bei der Ermittelung der Anzahl Wasseratome, welche 1 Atom Talkerde ersetzen, kann daher der von Naumann eingeschlagene Weg — Fixirung der Analyse des Aspasioliths und Vergleichung derselben mit der Formel des Cordierits — zu keinem richtigen Resultate führen, sondern in dieser Hinsicht ist es durchaus vorzuziehen, die Analyse des Aspasioliths unmittelbar mit der des Cordierits zu vergleichen. Beide Analysen sind zwar mit kleinen Fehlern behaftet: *aber mit ganz analogen und annähernd gleich grossen;* denn beide Mineralien wurden, mit möglichster Sorgfalt, *auf ganz gleichem Wege analysirt,* so dass die Mangelhaftigkeit der analytischen Methode nur auf das *absolute,* nicht aber auf das *relative* Resultat einwirken konnte. Zur gedachten unmittelbaren Vergleichung können wir von den eben angeführten Sauerstoff-Proportionen, (1) und (2), sowohl die erste als die zweite wählen. Die Sauerstoffmengen der Kieselerde in beiden Mineralien (26,18 und 26,20), so wie die der Thonerde (15,12 und 15,26), sind einander so nahe gleich, dass sie unter den hier obwaltenden Umständen für identisch gelten können. Es wird sich also nun darum handeln, dass auch die Sauerstoffmengen von $(\dot{R})$ und $\dot{R}$ einander möglichst gleich werden, mit andern Worten also, dass der Sauerstoff von $(\dot{R})$ möglichst nahe $= 5{,}48$ wird. Bezeichnen wir die Anzahl Wasser-Atome, welche dazu gehört, 1 Atom Talkerde zu vertreten, mit x, so erhalten wir die Gleichung:

$$3{,}63 + \frac{5{,}98}{x} = 5{,}48,$$

woraus sich ergiebt:

$$x = 3{,}23.$$

Auf gleiche Weise erhalten wir bei Benutzung der Sauerstoff-Proportion (2):

Digitized by Google

$$3{,}38+\frac{5{,}98}{x}=5{,}26,$$

$$x=3{,}18.$$

In beiden Fällen ergiebt sich also mit einer Schärfe, wie sie unter den erwähnten Umständen kaum grösser zu verlangen ist, dass *drei* Atome Wasser ein Atom Talkerde ersetzen, ein Resultat, welches, wie Naumann einräumt, theils in den stöchiometrischen, theils in den morphologischen Verhältnissen vieler anderer hierher gehöriger Mineralien vielfache Stützen findet. Dennoch aber bildet, wie sich Naumann sehr treffend ausdrückt, der Aspasiolith einen der *Grundsteine* der polymeren Isomorphie, und es muss daher von Interesse sein, gerade aus ihm das betreffende Gesetz dieser Isomorphie so scharf wie möglich ableiten zu können. Zu diesem Zwecke ist es von Wichtigkeit, dass die Zusammensetzung des Aspasioliths möglichst genau ermittelt werde. Was hierzu durch eine wiederholte Analyse dieses Minerals meinerseits beigetragen werden kann, soll geschehen, namentlich da ich jetzt im Besitze noch ausgezeichneterer und reinerer Exemplare desselben bin, als es früher — vor meinem Besuche der Fundstätten des Aspasioliths und Cordierits zu Krageröe — der Fall war *). —

---

*) Noch muss ich hier bemerken, dass die oben angeführten Sauerstoff-Verhältnisse für Aspasiolith und Cordierit die nämlichen sind, deren ich mich in meiner ersten Abhandlung über die polymere Isomorphie (Poggendorff's Ann. Bd. 68, S. 319) bedient habe und welche auch von Naumann angewendet wurden. Diese Sauerstoff-Verhältnisse sind noch nach dem älteren Atom-Gewicht der Talkerde = 258,14 (Berzelius) berechnet und bedürfen daher vielleicht einer kleinen Correction, indem es neuerdings Wahrscheinlichkeit gewonnen hat, dass diese Zahl zu gross ist. Eine genaue Angabe des Atom-Gewichtes der Talkerde, dessen Bestimmung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, dürfte jedoch vor der Hand nicht möglich sein. Nach meiner Bestimmung — welche aber dadurch unsicher wird, dass sie auf das Atom-Gewicht der Baryterde basirt ist — ergab sich dasselbe = 251,33 und nach einer Bestimmung Svanberg's, deren Resultat mir Baron Berzelius gütigst mittheilte, = 254,49. Wie dem aber auch sei, so sind die Veränderungen, welche sich aus einem solchen niedrigeren Atom-Gewichte der Talkerde in Bezug auf die Sauerstoff-Verhältnisse des Aspasioliths ergeben, nur sehr unerheblich, und dieselben konnten daher bei den obigen Berechnungen ausser Betracht gelassen werden.

Digitized by Google

Auch in Bezug auf die morphologische Möglichkeit, dass Talkerde durch Wasser isomorph ersetzt werden könne, hat sich Naumann ausgesprochen. Da die reine Talkerde, als Periklas, in regulären Octaëdern, das Wasser aber, so weit wir hierüber unterrichtet sind, hexagonal krystallisirt, so ist hierdurch allerdings keine solche Isomorphie gegeben und man wird daher, bemerkt Naumann, entweder auf eine Dimorphie geführt, oder auch — gewiss mit vielem Grund — zur Annahme: dass die *polymere* Isomorphie nicht nothwendigerweise denselben Anforderungen in dieser Hinsicht zu genügen brauche wie die *monomere*. Letzteres ist ohne Zweifel das Wahrscheinlichste; denn man begreift nicht, warum, wenn Talkerde und Wasser im gewöhnlichen Sinne isomorph wären, da nicht ganz einfach *ein* Atom Talkerde durch *ein* Atom Wasser ersetzt werden sollte? Es wäre sogar, meiner Ansicht nach, eine mit dem Wesen der polymeren Isomorphie völlig im Widerspruch stehende Thatsache, wenn beide Körper in solchem Sinne isomorph wären; eben weil sie es *nicht* sind und weil die Gesetze der monomeren Isomorphie *keine* Formgleichheit bei ihnen bewirken können, treten hier unter gewissen Umständen die Gesetze einer Isomorphie in Wirksamkeit, welche nicht an unmittelbare Atom-Gleichheit gebunden ist. Nach welchen uns unbekannten Gesetzen der polymeren Isomorphie sich aber auch die Atome des Wassers gruppiren mögen, um dasselbe morphologische Verhältniss anzunehmen wie das der Talkerde-Atome, stets bleibt es freilich ausgemacht, dass das Wasser hierbei in einer im isolirten Zustande an ihm nicht bemerkbaren Form, nämlich in der Form der Talkerde auftritt; und es muss daher von Interesse sein, sich die Möglichkeit eines solchen Auftretens zu versinnlichen. Diess will ich in dem Folgenden versuchen. Dass es sich dabei um keinen scharfen mathematischen Nachweis, sondern nur um einen aufklärenden Fingerzeig handeln kann, brauche ich wohl kaum vórher zu bemerken.

Die Talkerde krystallisirt, als Periklas, in regulären Octaëdern; die Thonerde, als Corund, in hexagonalen Formen (theils in 6seitigen Säulen, theils in Rhomboëdern). Der Spinell, eine Verbindung von 1 Atom Talkerde und 1 Atom Thonerde, krystallisirt, *wie die reine Talkerde, in regulären Octaëdern*. Die tesserale Talkerde hat folglich im Spinell die hexagonale Thon-

Digitized by Google

erde gezwungen, sich gänzlich ihrer (der Talkerde-) Form unterzuordnen und tesseral zu krystallisiren. Hieraus geht zuvörderst die *Möglichkeit* hervor, dass ein hexagonaler Körper, die Thonerde, in die Form eines tesseralen Körpers, der Talkerde, einzugehen vermöge, ohne dessen Form zu verändern; eine solche Möglichkeit lässt sich also wohl ohne grosse Hypothese — obwohl der Fall nicht vollkommen analog ist — auch in Bezug auf das Eingehen des *hexagonalen Wassers* in die Krystallform der tesseralen Talkerde postuliren. *Auf welche Weise* es der Thonerde möglich werde, sich mit ihrer hexagonalen Form den Contouren eines regulären Octaëders anzuschmiegen, kann man sich, wenn man keinen Dimorphismus zu Hülfe nehmen will, folgendermaassen veranschaulichen. Der Corund kommt häufig in der Form 2 R . 0 R vor, nämlich einem Rhomboëder von der Hauptaxe 2 und mit den basischen Abstumpfungsflächen. Diese combinirte Gestalt ist einem regulären Octaëder sehr ähnlich; man kann sie als ein Octaëder betrachten, welches 6 Kanten von 111° 15′ und 6 Kanten von 107° 38′ besitzt, während sich am regulären Octaëder 12 Kanten von 109° 30′ finden. Kann der Corund in der Combination $\frac{2}{3}$ R . 0 R krystallisiren, so tritt er in einer Gestalt auf, welche, obgleich hexagonal, in ihren Contouren einem regulären Octaëder fast mathematisch gleich kommt *).

Zur Thesis 2.

Indem Naumann (dieses Journal Bd. 39, S. 196) bemerkt, dass die Idee des polymeren Isomorphismus nicht leicht einen ansprechenderen Beweis finden konnte als denjenigen, welcher durch die bekannte Chrysolithform des Serpentins von

*) Beispiele wie das in Bezug auf $\dot{\text{Al}}$ und $\dot{\text{Mg}}$ angeführte — nämlich von dem völligen Unterordnen der einen Krystallgestalt unter eine andere — giebt es eine grosse Anzahl. *Die Krystallform einer aus den Körpern a und b bestehenden Verbindung ist entweder gleich der von a oder der von b, oder sie ist eine mittlere, welche nach gewissen Gesetzen aus den Formen von a und b combinirt ist.* Ich will auf diesen Gegenstand, welcher mich schon seit langer Zeit beschäftigt hat, hier nicht näher eingehen, theils weil derselbe weniger hierher gehört, theils weil ich meine Untersuchungen hierüber noch auszudehnen wünsche.

Digitized by Google

Snarum geliefert wird, fügt derselbe hinzu, dass wir deswegen aber doch wohl nicht berechtigt sein dürften, *alle* Serpentine, ohne vorherigen Nachweis ihres Isomorphismus mit Chrysolith, derselben Beurtheilung zu unterwerfen. Es fordere nämlich die Theorie des polymeren Isomorphismus die Erfüllung *zweier* Bedingungen, nicht blos einer *stöchiometrischen*, sondern auch einer *morphologischen*. Denn erstens müsse sich die quantitative Zusammensetzung zweier nach dieser Theorie zu vergleichender Körper dermaassen herausstellen, dass die stöchiometrischen Verhältnisse, welche die polymere Isomorphie voraussetzt, mit hinreichender Genauigkeit, d. h. approximativ so weit erfüllt sind, als es unter Zulassung unvermeidlicher Fehler der Analysen erwartet werden kann. Zweitens sei es aber wohl eben so nothwendig, dass die Krystallformen beider Körper in hinreichender Uebereinstimmung erkannt worden wären, weil ausserdem die Idee eines Isomorphismus gar nicht gerechtfertigt sein würde.

Naumann hat gewiss vollkommen Recht, wenn er behauptet, dass sich nur bei den krystallisirt vorkommenden Serpentinen ein *vollständiger Beweis* ihres polymeren Isomorphismus mit Olivin führen lasse. Inzwischen dürfte es wohl keine zu gewagte Voraussetzung sein, in einem nicht in Krystallen vorkommenden Serpentine, dessen Bestandtheile aber die Formel $(\dot{R})_3 \ddot{S}i$ geben, eben so gut eine Isomorphie von $\dot{M}g$ und $(\dot{H})$ anzunehmen wie in einem Serpentinkrystall. Es ist wohl hierbei kaum mehr gewagt als bei der Annahme, dass z. B. in einer formlosen Granatmasse das Eisenoxydul die Talkerde eben so gut ersetze wie in einem Granatkrystalle.

Dass der krystallisirte Serpentin bisher nur zu Snarum in Norwegen gefunden worden sei, scheint ein sehr verbreiteter Irrthum zu sein. A. Beck *(Mineralogy of New-York, p. 119—121)* und Dana *(Mineralogy, p. 309—310)* führen folgende amerikanische Fundstätten des krystallisirten Serpentins auf: 1) Antwerp, 2 Meilen südlich von Oxbow, Jefferson County (in Kalkstein mit Bleiglanz); 2) Forest of Dean, Cornwall, Orange County; 3) Warwick, besonders 2 Meilen südlich vom Dorfe Amity; 4) Lawrence-County, besonders Rossie, 2 Meilen nördlich von Somerville. Die Angaben, welche die genannten Mineralogen über die Form der nordamerikanischen Serpentinkrystalle machen, schei-

Digitized by Google

nen auf den ersten Blick durchaus nicht mit den Quenstädt'schen Beobachtungen über die Snarumer Krystalle zu harmoniren. Zwar gehören auch jene dem rhombischen (1- und 1axigen) Systeme an, allein es sieht aus, als ob sie ganz andere Axenverhältnisse besässen als der Olivin. Man überzeugt sich jedoch bald, dass der Grund dieser anscheinenden Verschiedenheit nur darin liegt, dass Beck und Dana den Krystallen eine andere aufrechte Stellung gegeben haben, als die meisten deutschen Mineralogen gethan haben würden. Macht man nämlich Beck's und Dana's

Hauptaxe zur brachydiagonalen A.,
makrodiagonale A. zur Hauptaxe und
brachydiagonale A. zur makrodiagonalen A.,

so ergiebt sich bei einer demgemässen Veränderung in der Betrachtung der Flächen

	b. S. v. N. Amerika, n. Beck u. Dana:	beim S. v. Snarum, nach Quenstädt:	beim Olivin, nach G. Rose u. Mohs:
∞ P	$128\frac{1}{2}^{o}$	130°	$130^{o}\ 2'$
$\infty \breve{P}_2$	92°	—	$94^{o}\ 0'$
$2\ \breve{P}\ \infty$	$97\frac{1}{2}^{o}$	—	$99^{o}\ 7'$
P	$105\frac{1}{2}^{o}$	—	$107^{o}\ 46'$
$\breve{P}\ \infty$	—	76°	$76^{o}\ 54'$.

Mit Berücksichtigung des Umstandes, dass die Serpentinkrystalle sich stets nur zu einer Messung mit dem Anlege-Goniometer eignen, ist diese Uebereinstimmung gewiss eine sehr genügende zu nennen. —

Rammelsberg hat im kürzlich erschienenen 3. Supplemente seines chemisch-mineralogischen Handwörterbuchs, S. 110, eine Reihe von Serpentin-Analysen zusammengestellt, aus denen sich mehr oder weniger genau die Formel

$$(\dot{M}g_3\ \ddot{S}i_2 + 3\,\dot{H}) + 3\,\dot{M}g\,\dot{H}$$

ableiten lässt, welche Rammelsberg für den Serpentin annimmt. Diese Formel erfordert einen Wassergehalt von 12,87 Procent. Aber selbst in den von Rammelsberg angeführten Analysen schwankt derselbe zwischen 11,42 (Lychnell) und 14,723 (Stromeyer), nicht zu gedenken, dass R. die Serpentin-Analysen von John, Shepard, Vanuxem und Beck nicht berücksichtigt hat, welche 15,20, 15,67, 16,11 und 21,00

Digitized by Google

Proc. Wasser ergeben haben. Er verwirft dieselben, weil er der Meinung ist, dass sie mit keinem hinreichend reinen Serpentin angestellt seien. Hierüber möchten aber wohl nur die genannten Analytiker selbst entscheiden können, denen daher Rammelsberg's Meinung vorzulegen ist.

Dass die Mehrzahl der Serpentin-Analysen keinen von 12 bis 13 Procent sehr abweichenden Wassergehalt ergeben hat, kann gewiss als kein Einwurf gegen meine Theorie gelten, und eben so wenig, dass sich nicht aus *allen* Serpentin-Analysen das Sauerstoffverhältniss von $\ddot{S}i$: (Ṙ) ganz genau wie 1 : 1 ergiebt. Bei einem so leicht zersetzbaren und so schwierig völlig frei von Einmengungen zu erhaltenden Minerale wie der Serpentin kann Letzteres wohl nicht auffallen, zumal da es sich hier nur um geringe Differenzen handelt *). Selbst der Serpentin von Snarum zeigt sich unter dem Mikroskope oft durch solche Einmengungen verunreinigt. Unter solchen Umständen muss es daher auch schwer fallen, die Rolle zu bestimmen, welche die in manchen Serpentinen auftretenden kleinen Thonerdemengen spielen. Rühren sie, wie gewiss zuweilen der Fall, von eingemengtem Glimmer oder ähnlichen Mineralien her, so dürfte es wohl am gerathensten sein, sie als $\ddot{A}l\,\ddot{S}i$ in Abrechnung zu bringen. Möglich ist es aber auch, dass sie in einigen Serpentinen entsprechende kleine Mengen von Kieselerde ersetzen. Rammelsberg nimmt stets das Letztere an **), während ich das Erstere gethan habe. Vollkommen Recht hat hierin gewiss Keiner von uns beiden; wer aber am meisten Recht hat, möchte nicht leicht zu entscheiden sein. Beim Snarumer Serpentin kom-

*) Das sich aus der Rammelsberg'schen Serpentin-Formel für das Sauerstoff-Verhältniss $\ddot{S}i$: (Ṙ) ergebende Zahlen-Verhältniss ist = 100 : 92, während es nach meiner Formel 100 : 100 sein soll. Einige Serpentin-Analysen nähern sich mehr dem ersteren, andere aber entschieden dem letzteren. Ich habe dargethan (s. Pogg. Ann. Bd. 71, S. 445), dass die von einigen der ausgezeichnetsten Analytiker angestellten Analysen des *Olivins* ganz *ähnliche*, ja zum Theil noch *grössere* derartige Differenzen zeigen. Um wieviel mehr sind dieselben nicht beim Serpentin zu erwarten?

**) Rammelsberg setzt hierbei aber nicht 2 $\ddot{S}i$ = 3 $\ddot{A}l$, sondern $\ddot{S}i$ = $\ddot{A}l$.

Digitized by Google

men Einmengungen von Glimmer, Hydrotalkit, Steatit und noch anderen, zum Theil bisher nicht näher untersuchten Mineralien vor. Vielleicht gelingt es mir später einmal, einen ausnahmsweise thonerdefreien Serpentin von Snarum zur Analyse ausfindig zu machen.

Zur Thesis 3.

Die vielfache Bestätigung, welche die aus der Constitution des Aspasioliths und Serpentins abgeleiteten Schlüsse in der Constitution anderer wasser- und talkerdehaltiger Mineralien gefunden haben, dürfte wohl keinem vorurtheilsfrei und aufmerksam prüfenden Sachverständigen entgangen sein. Ueber die Krystallform einiger dieser Mineralien fehlt es uns freilich, wie Haidinger (Poggendorff's Ann. Bd. 71, S. 266) bemerkt, noch an zuverlässigen Angaben, so dass es hier schwer wird, die *morphologischen* Verhältnisse gewisser ähnlich und gleich zusammengesetzter Mineralien mit Genauigkeit zu bestimmen. Desto unzweideutiger sprechen aber die *stöchiometrischen* Verhältnisse für meine Theorie. Ich verweise in dieser Beziehung besonders auf die in Poggendorff's Ann. Bd. 71, S. 445 gegebene Formel-Uebersicht. Rammelsberg meint, dass diese Formeln, so einfach sie zum Theil seien, dennoch oft keine grössere Wahrscheinlichkeit in sich trügen als die älteren. In Bezug auf einige, namentlich weniger genau untersuchte Mineralien gebe ich diess zu, habe es auch bereits in meinem ersten Aufsatze über die polymere Isomorphie ausgesprochen, dass ich keineswegs behaupten wolle, bei *allen* von mir in Betrachtung gezogenen Mineralien — etwa 130 an der Zahl — die richtige Formel getroffen zu haben. Dass aber diese verhältnissmässig geringe Anzahl ungünstiger Fälle durch die grosse Anzahl der günstigen bedeutend überwogen wird, davon kann sich ein Jeder, der meiner Arbeit einige Aufmerksamkeit schenken will, leicht überzeugen. Ich würde hierzu auf eine recht schlagende Weise haben beitragen können, wenn ich die älteren, zum Theil wahrhaft monströsen Formeln stets neben den meinigen angeführt hätte. Nur um Platz zu sparen und den Setzer zu schonen, habe ich diess unterlassen. Ich habe voraussetzen müssen, dass es Forscher giebt, welche Mühe und Zeit nicht scheuen, sich eine solche Zusammenstellung zu machen, die durch Rammels-

Digitized by Google

berg's so überaus nützliches Handwörterbuch sehr erleichtert wird. In Bezug auf die Glimmer ist jedoch hierbei auch Berzelius's Jahresbericht XX, S. 234—238 nachzusehen, wo sich eine Zusammenstellung der vortrefflichen Svanberg'schen Glimmer-Analysen befindet, von denen einige nicht in jenes Handwörterbuch aufgenommen worden sind. Die wasser- und talkerdehaltigen Glimmer liefern einen der schlagendsten Beweise für meine Theorie. Zufolge der älteren Betrachtungsweise ihrer Zusammensetzung, bei welcher man die schwankenden Wassergehalte theils als Hydrat-Wasser einzuführen suchte, theils auch wohl ganz unberücksichtigt liess, ergaben sich für diese so ausgezeichnete Mineralspecies — man kann es wohl sagen — so gut wie keine Formeln, und Rammelsberg hat daher auch in seinem Handwörterbuch keine aufgeführt. Der Grund hiervon lag darin, dass man in der Regel so kleine Werthe von $\dot{R}$ im Verhältniss zu $\ddot{R}$ erhielt, dass sich erstere, zumal wenn auch noch das Hydrat-Wasser berücksichtigt werden sollte, nicht ohne grossen Zwang in die Formel bringen liessen. Dadurch, dass man das Wasser als basisches in Rechnung bringt, gestaltet sich diess nun begreiflicher Weise ganz anders; denn wenn die bisher analysirten Glimmerarten auch keinen grösseren Wassergehalt als 1—6 Procent zeigen, so ist doch der Sauerstoff dieses als $(\dot{H})$ in Rechnung gebrachten Wassers ein relativ ganz bedeutender Zuwachs für das Glied $\dot{R}$. Letzteres wächst auch noch dadurch, wenn man annimmt, dass die in einigen Glimmern vorhandenen kleinen Mengen von Fluorcalcium und Fluormagnesium (meist kaum über 1 Proc.) entsprechende Quantitäten von Kalkerde und Talkerde ersetzen. Rammelsberg scheint hierauf nicht eingehen zu wollen. Dass diese Annahme aber eine nicht unmotivirte sei, ergiebt sich daraus, dass Fluorcalcium tesseral krystallisirt, und dass sehr wahrscheinlich auch die Kalkerde eine tesserale Krystallform besitzt.

Zur Thesis 4.

Haidinger ist in seinen Bemerkungen über den Aspasiolith (Poggendorff's Ann. Bd. 71, S. 266) auf meine Theorie in soweit eingegangen, dass er die Gründe anerkennt, welche für die polymer-isomorphe Erstattung der Talkerde durch Wasser

Digitized by Google

sprechen. In einem Puncte differiren seine Ansichten jedoch von den meinigen. Haidinger hält es für wahrscheinlicher, dass eine solche Erstattung nicht gleich bei der *ersten Bildung* dieser Mineralien stattfand, sondern dass dieselbe *später,* in dem bereits gebildeten Minerale, bewerkstelligt wurde. Aspasiolith, Serpentin, Fahlunit, Praseolith und verwandte Species betrachtet Haidinger als Pseudomorphosen, dadurch hervorgebracht, dass aus den entsprechenden, ursprünglich nicht wasserhaltigen Mineralien Talkerde durch Wasser verdrängt und durch letzteres, in dem Verhältnisse von $\dot{M}g : 3\,\dot{H}$, ersetzt wurde. Dass ich auf diese, anscheinend Manches für sich habende Ansicht eines so scharfsinnigen und bewährten Forschers wie Haidinger nicht einzugehen vermag, dürfte besonders dadurch motivirt werden, dass ich während meines 12jährigen Aufenthaltes in dem an wasser- und talkerdehaltigen Mineralien so reichen Norwegen bei der Untersuchung der Fundstätten dieser Mineralien auf Umstände stiess, welche mir mit jener Annahme durchaus nicht zu harmoniren scheinen.

Dass es Mineralien giebt, welche durch Infiltration von — insbesondere kohlensäurehaltigem — Wasser dergestalt chemisch verändert wurden, dass sie einen Theil ihrer Bestandtheile einbüssten und dabei Wasser als Base in sich aufnahmen, ist auch meine Ueberzeugung; nur glaube ich, dass diess keinesweges von sämmtlichen wasser- und talkerdehaltigen Mineralien angenommen werden darf, namentlich nicht beim Serpentin, Aspasiolith, Fahlunit, Praseolith und einigen verwandten Species, so wie ferner nicht bei den Glimmern, Chloriten, dem krystallisirten Talke, den Augiten, Amphibolen, gewissen Phosphaten, Arseniaten und Boraten. Ich will mich hierüber näher aussprechen und werde die betreffenden Species dabei in verschiedenen Abschnitten durchgehen. —

Die Schwierigkeiten, welche sich der Haidinger'schen Ansicht beim *Serpentin* entgegenstellen, habe ich zum Theil bereits in Poggendorff's Ann. Bd. 68, S. 330—332 angedeutet; besonders hob ich diejenigen dieser Schwierigkeiten hervor, welche sich uns bei der Betrachtung der Snarumer Fundstätte dieses Minerals aufdrängen. Dass sich ringsum in Titaneisen eingewachsene Olivinkrystalle in Serpentin verwandeln könnten, bleibt

Digitized by Google

jedenfalls ein unbegreiflicher Vorgang. Freilich sind wir mit der Erklärung der Entstehung mancher unzweifelhafter Metamorphosen auch noch nicht weit gekommen; warum sich aber dem Unbegreiflichen in solchen Fällen zuwenden, wo es einen Weg zum Begreiflichen giebt? Wenn übrigens Haidinger pseudomorphe Gebilde wie Hornstein nach Kalkspath, Speckstein nach Quarz, Dolomit und Kalkspath, die Steinmarke u. s. w. als Analogien für den Serpentin aufstellt, so geht er hierin gewiss zu weit. Alle jene Gebilde tragen die *unzweideutigsten* Kennzeichen von Pseudomorphosen an sich, ja sie sind fast alle ganz unzweifelhafte — vielleicht theilweise auf sehr mechanischem Wege entstandene — *Verdrängungs*-Pseudomorphosen, deren Vorkommen sich von Umständen begleitet zeigt, die *durchaus verschieden* von denen des Snarumer Serpentin-Vorkommens sind. Letztere Umstände sind der Art, dass alle Mineralogen, welche bisher die Snarumer Fundstätte gesehen und näher untersucht haben, zur festen Ueberzeugung gelangten, dass der Serpentin kein umgewandelter Olivin sein könne.

Auch Blum (Nachtrag zu den Pseudomorphosen, S. 58) ist der Meinung geblieben, dass der Serpentin eine Pseudomorphose nach Olivin sei. Er nimmt an, dass kohlensäurehaltiges Wasser auf die Olivin-Krystalle eingewirkt, Talkerde daraus extrahirt und durch Wasser ersetzt habe, während die extrahirte Talkerde ausserhalb der zu Serpentin umgewandelten Krystalle als Hydrotalkit (und wohl auch Magnesit) abgesetzt worden sei. Soll dieser Process fasslich werden, so muss man vor Allem annehmen, dass die grossen Massen *) von Titaneisen, in denen die Serpentin-Krystalle so häufig eingewachsen vorkommen, entweder zu jener Zeit noch weich und dadurch leicht durchdringlich waren, oder dass dieselben später, trotz ihres festen Aggregat-Zustandes, vom Wasser durchdrungen worden seien. Die erste dieser Vorstellungsweisen zeigt sich schon deswegen unhaltbar, weil — wie diess in so manchen analogen Fällen vorkommt — nicht allein Serpentinkrystalle im Titaneisen, sondern auch

*) Diese Massen sind so bedeutend, dass sie zu einem Grubenbetrieb auffordern würden, wenn der beträchtliche Titangehalt derselben bisher nicht ihrer Verschmelzung im Hohofen entgegengestanden hätte.

Digitized by Google

Titaneisenkrystalle *) im Serpentin und Hydrotalkit eingewachsen gefunden werden, welches Verhältniss stets auf eine sehr nahe *gleichzeitige* Ausbildung der betreffenden Mineralien deutet. Was aber die andere Vorstellungsweise anlangt, so setzt sie eine Durchdringlichkeit fester Gesteinsmassen voraus, welche, wenn sie stattfände, gewiss keine krystallinische Gebirgsart in ihrem originalen Zustande gelassen und alle aus feldspathreichen Gesteinen bestehenden Gebirge in Kaolin-Haufen umgewandelt haben würde! —

Ich will den Anhängern der Serpentin-Hypothese ausserdem noch folgende Puncte zu bedenken geben:

1) Wo hat man bisher Olivin-Massen gefunden, welche sowohl hinsichtlich der ganzen Art ihres Vorkommens, als auch in Bezug auf ihre Dimensionen die geringste Analogie mit den Serpentin-Massen der verschiedenen bekannten Fundstätten zeigten?

2) Warum ist denn wohl, wenn der Serpentin eine Pseudomorphose nach Olivin ist, von diesem letzteren kein noch so kleiner Theil der Umwandlung entgangen?

In dieser Beziehung würde der Serpentin völlig isolirt dastehen; denn jedes andere im Urgebirge auftretende — wirklich oder annahmsweise — metamorphosirte Mineral findet sich ***zugleich auch im unveränderten Zustande*** darin.

3) Wenn aber die Bedingungen in der Urzeit wirklich so überaus günstig dafür gewesen sind, dass der umwandelnden Kraft des Wassers auch kein Körnlein Olivin entgehen konnte, und dass das Wasser in Titaneisen eingewachsene Olivinkrystalle von sehr beträchtlichen Dimensionen (bis zu mehreren Zollen Dicke und 18 Zoll Länge **)), so wie sogar ganze Olivin-Lager(!) ***durch und durch*** in Serpentin zu verwandeln vermochte, ist es

---

*) Diese sowohl durch ihre Grösse als Schönheit ausgezeichneten Krystalle befinden sich gewiss in den Sammlungen vieler deutscher Mineralogen. Director Böbert in Kongsberg besitzt ausgezeichnete Exemplare derselben, wie überhaupt von fast allen zu Snarum vorkommenden Mineralien.

**) Einen Krystall von dieser Länge und — in der Richtung der Brachydiagonale — von 4 Zoll Dicke fand ich im vorigen Jahre zu Snarum und brachte ihn zur Aufbewahrung in der Universitäts-Sammlung nach Christiania. Er ist in einem etwa 3 Centner schweren Stück Titaneisen eingewachsen.

Digitized by Google

da nicht wunderbar, dass diese merkwürdige Eigenschaft des Wassers in den neueren geologischen Perioden so gänzlich ausgestorben zu sein scheint, da man doch bekanntlich im Basalte noch niemals zu Serpentin metamorphosirten Olivin angetroffen hat? — Allerdings kann es scheinen, als könnte hieraus auch ein Einwand gegen meine Theorie abgeleitet werden. Man kann nämlich, sich auf den Wassergehalt der im Basalt vorkommenden Zeolithe stützend und daraus einen ursprünglichen Wassergehalt dieser Gebirgsart ableitend, fragen: warum in einem solchen wasserhaltigen Gesteine, auf gleiche Art wie im Urgebirge, nicht jede Olivin-Bildung verhindert und dafür Serpentin-Bildung eingetreten sei? Hierauf antworte ich Folgendes: Dass das Wasser, wie jede andere Base, nur dann in gewisse Verbindungen eintreten konnte, wenn es nicht durch ein Uebermaass an *stärkeren und mit ihm nicht isomorphen Basen* daran verhindert wurde, ist einleuchtend. Nun findet sich aber gerade in dem mehr oder weniger *quarzreichen* Urgebirge fast stets ein Mangel an festen Basen, während in den basaltischen Gesteinen eine solche Menge derselben vorhanden ist, dass sich daraus mehr oder weniger basische Silicate bilden konnten. Ausserdem unterscheiden sich die basaltischen Gesteine — und diess ist von sehr wesentlicher Bedeutung — in chemischer Hinsicht von den Urgesteinen durch ihren beträchtlichen Kalkerde- und Alkali-Gehalt. Dieser Kalkerde-Alkali-Reichthum, in Verbindung mit der basischen Natur dieser Gebirgsarten, waren durchaus ungünstige Umstände in Bezug auf die Aufnahme des Wassers *als Base*, also in Bezug auf die Bildung aller wasserhaltigen Talk-Silicate; sehr günstige Umstände aber waren sie in Bezug auf die Bildung der Zeolithe. Meiner gegenwärtigen Ueberzeugung nach ist das in den Basalten enthaltene Wasser eben so gut ursprüngliches wie das in den Urgesteinen; beide Gebirgsarten befanden sich, *mit ihrem Wassergehalte*, früher unter hohem Drucke in einem *feurig-flüssigen, oder doch derartig weichen Zustande;* die Menge jener stärkeren Basen im Basalte zwang jedoch das in diesem Gesteine — vielleicht auch nur in geringerer Menge — vorhandene Wasser, in Verbindung mit Thon-Kalk-Alkali-Silicaten zu treten und Zeolithe zu bilden, während das nur sehr selten durch eine solche Zeolith-Bildung in Anspruch genommene Wasser der Ur-

Digitized by Google

gesteine an allen dazu ausserdem günstigen Localitäten die Bildung wasserhaltiger Talk-Silicate veranlassen konnte.

4) Ist es nicht ein seltsames Bestreben, dem Feuer allein die Bildung des Urgebirges zuschreiben zu wollen, ohne dem Wasser, welches wir als einen wesentlichen Bestandtheil so vieler Mineralien in ihm finden, hierbei eine Mitwirkung zu gestatten? Wenn aber, wie es sich wohl nicht länger abweisen lässt, das Wasser von jeher einen Bestandtheil des Urgebirges ausgemacht hat*), warum will man es nicht sogleich zur Serpentin-Bildung verwenden, sondern es erst später auf einem so beschwerlichen Umwege herbeiholen? Die einzige Thatsache: ursprüngliches Vorhandensein des Wassers im Urgebirge, erklärt mit einem Schlage eine Reihe von Phänomenen, welche zu den wunderlichsten Hypothesen Veranlassung gegeben haben. —

Nicht blos *Aspasiolith*, sondern auch *Pinit, Weissit, Gigantolith, Fahlunit, Esmarkit, Praseolith, Chlorophyllit, Bonsdorffit* und *Oosit* betrachtet Haidinger als Pseudomorphosen nach Cordierit. Er gründet diese Meinung auf die Uebereinstimmung der Krystallformen dieser Mineralien, auf gewisse Aehnlichkeiten in ihrem übrigen Habitus und auf die Beziehungen, welche zwischen ihren chemischen Constitutionen stattfinden. Versuchen wir es, uns die Entstehung dieser vermeintlichen Pseudomorphosen klar zu machen, so gerathen wir auf ganz ähnliche Schwierigkeiten wie bei der Olivin-Hypothese. Alle diese Mineralien, so weit ich dieselben an ihren Fundstätten zu beobachten Gelegenheit hatte, kommen als innig verwachsene accessorische Gemengtheile ganz unveränderter granitischer oder gneusartiger Gesteine vor, in die wir uns — wenigstens nach ihrer vollkommnen Erhärtung — wohl unmöglich die zur Umwandlung nöthigen Wassermengen eingedrungen denken können. Und nicht allein diess, sondern die entführte Talkerde müsste auf eine eben so räthselhafte Weise verschwunden sein, denn wenigstens in der Nähe des Aspasioliths, Fahlunits, Esmarkits und Praseoliths findet sich durchaus kein Mineral, welches eine Rolle übernehmen könnte ähnlich der, wie sie Blum dem

*) In Bezug hierauf erlaube ich mir, auf meine Abhandlung im *Bull. de la soc. géol., 2. série, t. 3, feuilles 26—32, sur la nature plutonique du granite etc.* zu verweisen.

Digitized by Google

Hydrotalkit beim Serpentin zuschreibt. Dass übrigens eine Infiltration kohlensäurehaltigen Wassers in die genannten krystallinischen Gesteine — wenn wir einen solchen Process als möglich annehmen wollen — den *quarzharten und alkalifreien Cordierit* metamorphosirt habe, ohne den unmittelbar daneben vorkommenden *Feldspath* (Oligoklas, Orthoklas) chemisch zu verändern, streitet gegen alle chemische Erfahrung.

Von Seiten der Entstehung, wie sich solche aus den Verhältnissen des Vorkommens beurtheilen lässt, geben sich also die Mineralien dieser Gruppe durchaus nicht als Pseudomorphosen zu erkennen. Wenden wir uns daher zur Betrachtung derjenigen Argumente, auf welche sich Haidinger's Ansicht hauptsächlich stützt, nämlich: gewisse Beziehungen zwischen ihren chemischen Constitutionen und gleiche Krystallform.

Was zuerst jene chemischen Verhältnisse betrifft, so ersieht man dieselben aus der folgenden Zusammenstellung. Das Zeichen C bedeutet: Cordierit. In der ersten Rubrik sind die nach meiner Theorie sich für diese Mineralien ergebenden Formeln aufgezeichnet *).

		Lässt sich betrachten als **)
Aspasiolith	$(\dot{R})_3 \ddot{S}i_2 + 3\ddot{R}\ddot{S}i$	$C + \frac{5}{2}\dot{H} \div \frac{1}{2}\dot{R}$
Pinit ***)	$(\dot{R})_3 \ddot{S}i_2 + 2\ddot{A}l\ddot{S}i$	$C + 2\dot{H}$
Weissit	$(\dot{R})_3 \ddot{S}i_2 + 2\ddot{A}l\ddot{S}i_2$	$C \div 1\ddot{A}l + 1\ddot{S}i + \frac{7}{4}\dot{H}$
Gigantolith	$(\dot{R})_3 \ddot{S}i_2 + 4\ddot{A}l\ddot{S}i$	$C + \ddot{S}i + 2\dot{H}$
Fahlunit	$(\dot{R})_3 \ddot{S}i + 2\ddot{R}\ddot{S}i$	$C + 3\dot{H}$
Esmarkit	$(\dot{R})_3 \ddot{S}i + 2\ddot{A}l\ddot{S}i$	$C + 2\dot{H}$
Praseolith	$2(\dot{R})_3 \ddot{S}i + 3\ddot{A}l\ddot{S}i$	$C + 3\dot{H} + \dot{R}$
Chlorophyllit	$(\dot{R})_2 \ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i$	$C + \frac{4}{3}\dot{H} + \frac{2}{3}\dot{R}$.

*) Bonsdorffit und Oosit befinden sich nicht in dieser Zusammenstellung; vom ersteren ist keine zuverlässige Analyse bekannt und letzterer ist, so viel ich weiss, noch gar nicht analysirt.

**) Mit Ausnahme von Pinit, Weissit und Gigantolith, nach Naumann's Berechnung. S. dieses Journ. Bd. 40, S. 6.

***) Nach den neuesten Analysen der Pinite von Penig und Aue, von Rammelsberg.

Digitized by Google

Wir erfahren aus dieser Uebersicht, dass diese Mineralien, wenn wir sie als Pseudomorphosen nach Cordierit betrachten wollen, dadurch aus demselben entstanden sind, dass sie 1) sämmtlich Wasser in sich aufnahmen; dass 2) Aspasiolith einen Theil seines Talkerdegehaltes *einbüsste*; dass aber 3) Chlorophyllit und Praseolith einen *Zuwachs* an Talkerde oder damit isomorphen festen Basen erhielt; dass 4) Weissit und Gigantolith sogar einen *Zuwachs an Kieselerde* erhielten, und dass sich 5) beim Weissit die *Thonerde* um ein Entsprechendes *verminderte*. Alle diese Verhältnisse sehen nun wohl keineswegs so aus, als ob sie durch Infiltration von kohlensäurehaltigem Wasser hervorgebracht seien. Die chemischen Veränderungen, welche Mineralien auf solchem Wege erleiden, sind uns — wir brauchen nur an den Kaolin zu denken — durchaus nicht unbekannt: sie sind nicht allein mit Aufnahme von Wasser und Verlust an 1- und 1atomigen Basen, sondern stets auch mit *Verlust an Kieselerde* *) verbunden. Einen solchen Verlust hat aber nicht ein einziges der hier in Betrachtung stehenden Mineralien erlitten.

Wenden wir uns jetzt zur gleichen Krystallform der Mineralien der Cordierit-Gruppe. Diese macht wohl das Haupt-Argument für ihre pseudomorphe Natur aus. In der That scheint es ein gewagtes Postulat, dass Mineralien von so verschiedener Zusammensetzung gleiche oder doch wenigstens einander sehr nahe stehende Krystallformen besitzen sollen; und von dieser Seite her kann es deshalb scheinen, als ob Haidinger's Ansicht vor der meinigen den Vorzug verdiene. Wenn ich aber zeige, dass gewisse andere Mineralien, von denen bestimmt Niemand eine pseudomorphe Bildung annimmt, *eben so verschiedene chemische Formeln besitzen und dennoch eine gleiche Krystallform haben*, so dürfte wohl hierdurch der letzte Anstoss beseitigt sein, welchen man bei der Anwendung meiner Theorie auf die Cordierit-Gruppe finden könnte. Jene Mineralien, welche in der gedachten Beziehung eine in der That merkwürdige Analogie mit denen der Cordierit-Gruppe zeigen, sind die *Skapo-*

---

*) Ich erlaube mir hierbei auf Ebelmen's wichtige Abhandlung: Ueber die Zersetzungs-Producte der mineralischen Gruppen der Silicate (dieses Journal Bd. 37, S. 257, so wie *Comptes rendus, T. XX. p. 1418*) zu verweisen.

Digitized by Google

lithe — Silicate von Thonerde und Kalkerde (zuweilen auch Natron) —, welche bekanntlich sämmtlich in quadratischen Säulen krystallisiren. Die genaue Kenntniss der Zusammensetzung der Skapolithe verdanken wir den Analysen von Nordenskjöld, Hartwall, L. Gmelin, Stromeyer, Arfvedson, Walmstedt, Ekeberg, Thomson, Berg und Wolff. Aus allen diesen Analysen ergiebt sich nun das höchst interessante, aber bisher noch wenig benutzte Resultat, dass die Skapolithe, trotz ihrer gleichen Krystallform, eine sehr verschiedene Zusammensetzung haben, wie sich aus den in der folgenden Zusammenstellung angeführten Formeln ersehen lässt.

Zur bequemeren Vergleichung dieser Formeln mit denen der Mineralien der Cordierit-Gruppe habe ich letztere daneben gesetzt.

Cordierit-Gruppe.		Skapolithe *).
Cordierit	$\dot{R}_3 \ddot{S}i_2 + 3\ddot{R}\ddot{S}i$	
Aspasiolith	$(\dot{R})_3 \ddot{S}i_2 + 3\ddot{R}\ddot{S}i$	
Pinit	$(\dot{R})_3 \ddot{S}i_2 + 2\ddot{A}l\ddot{S}i$	$\left.\begin{matrix}\dot{C}a_3\\ \dot{N}a_3\end{matrix}\right\} \ddot{S}i_2 + 2\ddot{A}l\ddot{S}i$ (1)
Weissit	$(\dot{R})_3 \ddot{S}i_2 + 2\ddot{A}l\ddot{S}i_2$	
Gigantolith	$(\dot{R})_3 \ddot{S}i_2 + 4\ddot{A}l\ddot{S}i$	$\left.\begin{matrix}\dot{C}a_3\\ \dot{N}a_3\end{matrix}\right\} \ddot{S}i_2 + 4\ddot{A}l\ddot{S}i$ (2)
Fahlunit	$(\dot{R})_3 \ddot{S}i + 2\ddot{R}\ddot{S}i$	
Esmarkit	$(\dot{R})_3 \ddot{S}i + 2\ddot{A}l\ddot{S}i$	$\dot{C}a_3 \ddot{S}i + 2\ddot{A}l\ddot{S}i$ (3)
Praseolith	$2(\dot{R})_3 \ddot{S}i + 3\ddot{A}l\ddot{S}i$	$\dot{C}a_3 \ddot{S}i + 3\ddot{A}l\ddot{S}i$ (4)
Chlorophyllit	$(\dot{R})_2 \ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i$	$\left.\begin{matrix}\dot{C}a_2\\ \dot{N}a_2\end{matrix}\right\} \ddot{S}i + 2\ddot{A}l\ddot{S}i$ (5).

Sowohl die Formeln der Species aus der Cordierit-Gruppe als die der Skapolithe lassen sich allgemein ausdrücken durch

$$\dot{R}_m \ddot{S}i_n + p.\ddot{R}\ddot{S}i,$$

wobei m, n und p folgende Werthe haben:

---

*) Die Formel (1) gilt besonders für die Skapolithe von Malsjö, Hirvesalo, Hesselkulla, Arendal und Bolton, die Formel (2) für den Skap. von Petteby, (3) für die Skap. vom Vesuv und Bocksäter (Ost-Gothland), (4) für die Skap. von Tunaberg, Pargas und Ersby, (5) für einen anderen Skap. von Ersby.

Digitized by Google

Cordierit-Gruppe.	Skapolithe.
$m=2$ oder 3	$m=2$ oder 3
$n=1$ oder 2	$n=1$ oder 2
$p=1$, 2, 3 oder 4	$p=2$, 3 oder 4.

Nur beim Weissit ist die $\dddot{Si}$ des zweiten Gliedes und beim Praseolith das ganze erste Glied ausserdem noch mit dem Coëfficienten 2 versehen.

Um die gleiche Krystallform der Mineralien aus der Cordierit-Gruppe zu motiviren, bedarf es also keineswegs der Zuflucht zur Pseudomorphose, *sondern dasselbe Gesetz, welches die verschieden zusammengesetzten Skapolithe in gleichen Formen krystallisiren liess, rechtfertigt auch die gleichen Formen der ganz analog zusammengesetzten Species der Cordierit-Gruppe.* Es gehört dieses Gesetz einer Art der Isomorphie an, auf welche zuerst Wallmark *(Förhandlingar vid de Skandinaviske Naturforskarnes tredje Möte i Stockholm, S. 519—529)* aufmerksam gemacht hat und zu deren erweiterter Kenntniss ich in Poggendorff's Ann. Bd. 71, S. 449—451 einige Andeutungen geliefert habe. Nicht blos der nach einer *speciellen Formel* zusammengesetzten *Species*, sondern auch der nach einer *allgemeineren Formel* zusammengesetzten *Species-Gruppe* kommt eine bestimmte Krystallgestalt zu. Diess lässt sich mit zahlreichen Beispielen belegen, deren Anführung ich jedoch, um hier nicht zu weit zu gehen, bis zu einer späteren Gelegenheit verschiebe. —

Blum (l. c.) findet meine Erklärung von dem Nebeneinander-Vorkommen des Cordierits und Aspasioliths in einem und demselben Krystall-Individ sehr unnatürlich. Er meint, dass das Wasser nicht hätte darauf warten können, bis sich zu den betreffenden Krystallen ein Kern von Cordierit gebildet hatte, worauf es dann erst Theil an der Bildung der äusseren Krystallschichten nahm, sondern es hätte sich unter solchen Umständen gleichmässig vertheilen und die Entstehung eines nur aus wasserhaltiger Cordierit- (Aspasiolith-) Masse bestehenden Krystalls veranlassen müssen; denn ein Analogon zu einem Krystalle, der inwendig anders zusammengesetzt sei als in der Nähe seiner Oberfläche, würde durch kein anderes Beispiel in der Mineralogie geliefert. Hierzu bemerke ich zuvörderst, dass die *festen*

Digitized by Google

Basen sich in dieser Hinsicht gewiss nicht eben so zu verhalten brauchen wie das *Wasser*, welches, allem Anschein nach, nicht mit derselben Leichtigkeit wie jene als elektro-positiver Bestandtheil in eine Verbindung einzutreten vermochte, sondern durch gewisse Umstände erst *genöthigt* werden musste, seine Atome zu dreien und dreien zu gruppiren, um in solcher Form die Talkerde zu vertreten. Uebrigens aber: ist es denn vollkommen ausgemacht, dass die mit einander isomorphen festen Basen im Innern eines Krystalls stets genau in demselben Verhältnisse vorhanden sind wie in den seiner Oberfläche näher und zunächst gelegenen Theilen? So viel mir bekannt, hat hierüber noch Niemand einen Versuch angestellt. Dass eine solche ungleiche Vertheilung, wenn sie keinen sehr hohen Grad erreicht, dem *Auge* auffällig sein sollte, lässt sich nicht erwarten; denn ein etwas grösserer oder geringerer Gehalt an Eisenoxydul oder Manganoxydul oder Talkerde u. s. w. in verschiedenen Theilen eines Krystalls lässt sich zuverlässig nicht durch das Gesicht erkennen. Dass sich jedoch in dieser Weise ein ungleich vertheilter Wassergehalt sehr auffällig bemerkbar macht, sieht man an den Cordierit-Aspasiolith-Stücken, in denen diese beiden Mineralien allmählige Uebergänge in einander bilden. Trotz dem der — nach meinen bisherigen Untersuchungen — wasserreichste Aspasiolith nur etwa 6 Procent Wasser enthält, während ein entsprechender Theil der Talkerde fehlt, übrigens aber ganz wie Cordierit zusammengesetzt ist, so sind gleichwohl beide Mineralien in ihrem Aeussern auf die auffallendste Weise von einander verschieden. Der Cordierit sieht aus wie Quarz und der Aspasiolith wie Serpentin. Unter solchen Umständen muss sich natürlich ein ungleich vertheilter Wassergehalt weit leichter verrathen als ein ungleich vertheilter Gehalt an festen Basen. Warum kommen aber nicht andere Krystalle als gerade Cordierit- Krystalle mit einem solchen ungleich vertheilten Wassergehalt vor? kann man fragen. Ohne Zweifel giebt es manche andere Beispiele dieser Art, welche aber bisher alle als *Pseudomorphosen* in Anspruch genommen wurden. Ich glaube es mit Grund behaupten zu können, dass durch das geringe Bedenken, welches man mitunter getragen hat, gewisse räthselhaft erscheinende morphologische Verhältnisse in das Gebiet der Pseudomorphosen zu verweisen, der Wissenschaft die Auffindung mehr

Digitized by Google

als eines wichtigen Gesetzes bisher entzogen worden ist. In gar manchen Fällen, wo man eine pseudomorphe Bildung in Anspruch nahm, wurde dadurch der Knoten nicht gelöst, sondern nur zerhauen. —

Ob die Verfechter der Olivin-Hypothese und der Cordierit-Pseudomorphosen der Meinung seien, dass auch das in den *Chloriten, Glimmern* und ähnlichen *ausgezeichnet krystallinischen Mineralien* enthaltene Wasser ein durch Infiltration später eingeführtes sei, darüber haben sich dieselben, so viel ich weiss, nicht näher ausgesprochen; ich glaube jedoch annehmen zu dürfen, dass für *diese* Species wohl schwerlich Jemand einen metamorphosirenden Process in Antrag bringen wird. Wenn es nun aber sowohl durch die Anwesenheit dieser und anderer wasserhaltigen Mineralien im Urgebirge, als durch mancherlei andere Umstände als erwiesen betrachtet werden kann, dass ausser dem Feuer auch das Wasser seinen Antheil an der Bildung der Urgesteine hatte, warum sollte man dessen ursprüngliche Wirkung in Bezug auf Serpentin, Aspasiolith, Fahlunit u. s. w. nicht anerkennen? —

Zur Thesis 5.

Aehnliche neuere Bildungen wie der Neolith (s. Poggendorff's Ann. Bd. 71, S. 285) giebt es wahrscheinlich sehr viele. Die Steinmarke, Specksteine, Cimolite, Halloysite, Bole, Seifensteine und viele verwandte Species, deren Zahl sich durch spätere Untersuchungen gewiss noch sehr vermehren wird, können vielleicht sämmtlich als neuere Gebilde in Anspruch genommen werden, als Gebilde, welche vorzugsweise einer Infiltration von kohlensäurehaltigem Wasser ihre Entstehung verdanken. Auch serpentinähnliche Mineralien scheinen auf diese Weise gebildet zu werden. Daraus lässt sich aber kein Beleg für die ähnliche Entstehung des im Urgebirge vorkommenden Serpentins entnehmen. Die neuere Chemie hat es vielfach erwiesen, dass eine und dieselbe Verbindung auf ganz verschiedenem Wege gebildet werden kann; und es ist daher, wenn wir die gleiche Entstehungsart zweier Mineralien beweisen wollen, weit weniger auf ihre Zusammensetzung, als vielmehr auf *die Verhältnisse ihres Vorkommens* Rücksicht zu nehmen. Dass diese aber bei Neolith und verwandten Mineralien *vollkommen andere*

Digitized by Google

seien *) als bei Serpentin, Aspasiolith u. s. w., brauche ich hier wohl nicht mehr näher aus einander zu setzen.

Zur Thesis 6.

Ich habe gezeigt (s. Poggendorff's Ann. Bd. 70, S. 545), dass wir durch die Zusammensetzung der thonerdehaltigen Amphibole und Augite, so wie durch die des Neoliths und mehrerer anderer Mineralien darauf hingeführt werden, die v. Bonsdorff'sche Ansicht über die Isomorphie der $\ddot{S}i$ mit $\ddot{A}l$ für eine wohl begründete zu halten. Auch noch durch einige später von mir anzuführende Belege wird diese Ansicht in hohem Grade unterstützt. Dass es für einen der *polymeren* Isomorphie angehörigen Fall gelten muss, wenn $2\,\ddot{S}i$ durch $3\,\ddot{A}l$ ersetzt wird, ist von selbst klar. Inzwischen liesse sich dieser Fall, wie mir angedeutet worden ist, anscheinend dadurch unter das Gebiet der *monomeren* Isomorphie bringen, dass man die Kieselerde, wie L. Gmelin thut, als aus 1 At. Silicium und 2 At. Sauerstoff zusammengesetzt betrachtet. Solchenfalls wird nämlich $1\,\ddot{S}i = 1\frac{1}{2}\,\ddot{S}i$, und $2\,\ddot{S}i$ daher $= 3\,\dot{S}i$. Folglich würde $3\,\dot{S}i$ durch $3\,\ddot{A}l$, also $\dot{S}i$ durch $\ddot{A}l$ ersetzt werden, und allerdings würde dann *ein* Atom durch *ein* Atom vertreten. Diese Atome haben aber ganz verschiedene Zusammensetzung, so dass $1\,Si + 2\,O$ durch $2\,Al + 3\,O$ ersetzt werden müsste, was immer wieder auf polymere Isomorphie hinausliefe.

Am Schlusse dieses Aufsatzes will ich mir noch erlauben, eines Umstandes zu gedenken, der mir ebenfalls — obgleich

*) So ist z. B. die durch Einwirkung von kohlensäurehaltigem Wasser auf talkerdehaltige Gebirgsarten hervorgerufene Bildung des Neoliths (s. die citirte Abhdl.) mit völliger chemischer Veränderung und daraus folgender mechanischer Auflockerung der betreffenden Gesteine, unter Anderem auch mit gänzlicher *Zersetzung des Feldspathes* verbunden. In der Nähe von Serpentin, Aspasiolith, Praseolith, Esmarkit u. s. w. ist keine Spur solcher Zerstörungen vorhanden, und der mit einigen dieser Mineralien in unmittelbarer inniger Verwachsung vorkommende Feldspath hat nicht die geringste Veränderung erlitten.

Digitized by Google

von weit weniger Seiten her, als ich zuvor vermuthete — als ein Beweis für die pseudomorphe Natur des Serpentins, Aspasioliths u. s. w. angeführt worden ist. Man scheint es nämlich als etwas Ausgemachtes zu betrachten, dass diese Mineralien *amorph* seien. In Bezug hierauf kann ich erklären, dass diess, so weit meine mit Prof. Boeck in Christiania hierüber angestellten Untersuchungen reichen, durchaus *nicht* der Fall ist. Freilich hat es mit der Krystallinität dieser Mineralien eine eigene Bewandtniss, die aber meinen hier ausgesprochenen Ansichten in keiner Weise im Wege steht. Ueber die Art dieser Krystallinität, welche sich auch bei mehreren *wasserfreien* Mineralspecies geltend macht und welche wir an gewissen Körpern selbst in unseren Laboratorien hervorbringen können, behalte ich mir spätere ausführlichere Mittheilungen vor.

III.

Untersuchungen russischer Mineralien.

Von

R. Hermann.

(9. Fortsetzung.)

31) Ueber die Zusammensetzung der Epidote, so wie über heteromere Mineralien im Allgemeinen.

Der Hauptzweck meiner Untersuchungen der Epidote war der, nachzuweisen, dass auch diese in scharf ausgeprägten und mit Sicherheit messbaren Formen vorkommenden Mineralien verschiedene Zusammensetzung besitzen. Diese Untersuchungen werden daher einen neuen Beitrag zur Heteromerie liefern. Ausserdem wünschte ich durch diese Arbeit die in so mancher Beziehung interessanten ural'schen Epidote bekannter zu machen.

Im Verlaufe dieser Untersuchungen fand ich, dass der sogenannte Bucklandit von Werchoturie Orthit sei. Da G. Rose gefunden hatte, dass dieses Mineral die Form des Epidots be-

Digitized by Google

sitze, so mussten auch die Orthite in das Bereich der Untersuchungen über die Epidote gezogen werden. Dabei ergab es sich, dass nicht allein der Orthit von Werchoturie, sondern auch Cerin, Allanit und überhaupt alle Arten von Orthit, ihr Wassergehalt mochte sein, welcher er wollte, die Winkel des Epidots hatten, dass mithin die Orthite der Familie der Epidote beigezählt werden müssen.

Zu nachstehenden Untersuchungen wurden, wo es möglich war, nur rein auskrystallisirte Proben verwendet. Herr Dr. Auerbach hat die Güte gehabt, viele der von mir untersuchten Epidote zuvor zu messen und sorgfältigen krystallographischen Untersuchungen zu unterwerfen.

In Betreff der Zusammensetzung der Epidote habe ich zu bemerken, dass alle von mir untersuchten Zoisite, Pistazite und Bucklandite gegen 2 % Kohlensäure enthielten. Auch in manchen Orthiten kommt nach Berlin und Bahr Kohlensäure vor. Von der Gegenwart dieser Säure kann man sich leicht dadurch überzeugen, dass man einen zuvor vollkommen entwässerten Splitter von Epidot in eine klare Perle von Boraxglas bringt und mit Hülfe des Löthrohrs darin auflöst. Hierbei entsteht eine deutlich wahrnehmbare Gasentwickelung. Dass dieses Gas wirklich Kohlensäure sei, davon habe ich mich durch die schon bei Gelegenheit meiner Untersuchungen der Turmaline angegebene Methode überzeugt. Wenn man nämlich Stücke dieser Mineralien, denen natürlich kein kohlensaurer Kalk beigemengt sein darf, in einem Porcellanrohre einer starken Glühhitze aussetzt, so entsteht bei der Temperatur, bei welcher diese Mineralien zu schmelzen anfangen, plötzlich eine lebhafte, aber nur kurze Zeit anhaltende Gasentwickelung. Dieses Gas trübt Kalkwasser und schlägt daraus reinen kohlensauren Kalk nieder, dem namentlich keine Spur von Fluorcalcium beigemengt ist.

Zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure wurde das Epidotpulver zuerst über der Lampe einer schwachen Glühhitze ausgesetzt und dadurch alle Feuchtigkeit entfernt. Hierauf wurde dasselbe in doppelt verschlossenen Platintiegeln in der Esse einer zur Austreibung der Kohlensäure ausreichend hohen Temperatur ausgesetzt und der dabei stattfindende Gewichtsverlust als Kohlensäure berechnet.

Auch geringe Mengen von Borsäure finden sich, wie schon

Digitized by Google

Turner angegeben hat, in manchen Epidoten. Ihre Quantität ist aber stets so gering, dass an eine quantitative Bestimmung derselben nicht zu denken ist. Man überzeugte sich von ihrer Gegenwart, indem man grössere Mengen von Epidot, nach vorläufigem starkem Glühen, in concentrirter Salzsäure löste, die Kieselerde auf bekannte Weise abschied, die Basen durch Ammoniak, kleesaures Ammoniak und Schwefel-Ammonium niederschlug, die Flüssigkeit zur Trockne verdunstete und die Ammoniak-Salze durch Glühen verjagte. Hierbei blieb gewöhnlich eine geringe Menge borsäurehaltige Magnesia zurück, aus welcher Spuren von Borsäure durch schwefelsäurehaltigen Weingeist ausgezogen werden konnten. Am deutlichsten war der Borsäure-Gehalt in den Pistaziten von Werchneiwinsk, Burowa und Achmatowsk.

Besondere Aufmerksamkeit wurde endlich auf Bestimmung der in den Epidoten enthaltenen verschiedenen Oxydations-Stufen des Eisens verwendet. Bisher nahm man an, dass die Pistazite Eisenoxyd und die Orthite gewöhnlich blos Eisenoxydul enthalten sollten. Ich habe in allen diesen Mineralien beide Oxyde des Eisens gefunden. Zu ihrer Bestimmung wurden die Orthite im ungeglühten Zustande verwendet, die Pistazite dagegen vor der Lösung in doppelt verschlossenen Platintiegeln einer starken Glühhitze ausgesetzt.

Die so vorbereiteten Mineralien wurden in einem mit Kohlensäure gefüllten Glaskolben in concentrirter Salzsäure gelöst, die überschüssige Salzsäure abdestillirt, der Rückstand in ausgekochtem Wasser gelöst und mit überschüssigem kohlensaurem Baryt, immer unter Abschluss der Luft, gekocht, worauf die Lösung von dem Niederschlage abfiltrirt wurde. In diesen Lösungen war stets Eisenoxydul enthalten, welches durch Schwefel-Ammonium abgeschieden wurde. Durch Glühen an der Luft wurde dasselbe in Eisenoxyd umgewandelt und dessen Gewicht als Aequivalent des in dem untersuchten Minerale enthaltenen Eisenoxyduls betrachtet.

In der Lösung, welche bei Anwendung von Orthit entstand, brachte Schwefel-Ammonium einen Niederschlag hervor, der nicht allein aus Schwefeleisen bestand, sondern der auch noch den grössten Theil des im Mineral enthaltenen Ceroxyduls und der Lanthanerde enthielt. Diese Substanzen wurden von dem Eisen-

Digitized by Google

oxyde durch Lösen in Salzsäure und Sättigen der neutralen Lösung mit schwefelsaurem Kali getrennt, worauf Ammoniak aus der filtrirten Flüssigkeit reines Eisenoxyd abschied, dessen Aequivalent an Eisenoxydul berechnet wurde.

Als Resultate der Untersuchungen der Epidote erhielt man folgende Proportionen von Sauerstoff in $\dot{R}$, $\ddot{R}$ und $\ddot{S}i + \ddot{C}$:

		Gefunden.			Angenommen.		
		$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{S}i+\ddot{C}$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{S}i+\ddot{C}$
1)	Grauer Zoisit von Falltigel	1	1,94	3,03	1	2	3
2)	Grüner Zoisit von Arendal	1	2,03	2,93	1	2	3
3)	„ „ v. Achmatowsk a.	1	2,01	3,04	1	2	3
4)	„ „ „ „ b.	1	2,06	3,00	1	2	3
5)	„ „ „ der Schumnaja	1	2,07	2,98	1	2	3
6)	Pistazit von Arendal	1	1,91	2,87	1	1,875	2,875
7)	„ „ Burowa	1	1,74	2,70	1	1,75	2,75
8)	„ „ Werchneiwinsk	1	1,74	2,69	1	1,75	2,75
9)	„ „ Bourg d'Oisans	1	1,62	2,59	1	1,5	2,5
10)	„ „ Achmatowsk a.	1	1,56	2,55	1	1,5	2,5
11)	„ „ „ b.	1	1,53	2,58	1	1,5	2,5
12)	Bucklandit von Achmatowsk	1	1,63	2,45	1	1,5	2,5
13)	Ural-Orthit von Miask	1	1,05	2,12	1	1	2.

In Folge dieser Proportionen nehme ich für die Epidote drei Grundmischungen an, nämlich:

$$\dot{R} \quad \ddot{R} \quad \ddot{S}i+\ddot{C}.$$

1) $1 : 2 : 3 = 3\ \dot{R}_2 \left\{ \begin{matrix} \ddot{S}i \\ \ddot{C} \end{matrix} \right. + 2\ \ddot{R}_2\ \ddot{S}i_3$

2) $1 : 1{,}5 : 2{,}5 = 2\ \dot{R}_2 \left\{ \begin{matrix} \ddot{S}i \\ \ddot{C} \end{matrix} \right. + \quad \ddot{R}_2\ \ddot{S}i_3$

3) $1 : 1 : 2 = 3\ \dot{R}_2\ \ddot{S}i + \quad \ddot{R}_2\ \ddot{S}i_3.$

Die nach der Formel $3\ \dot{R}_2 \left\{ \begin{matrix} \ddot{S}i \\ \ddot{C} \end{matrix} \right. + 2\ \ddot{R}_2\ \ddot{S}i_3$ zusammengesetzten Epidote nenne ich Zoisite; die nach der Formel $2\ \dot{R}_2 \left\{ \begin{matrix} \ddot{S}i \\ \ddot{C} \end{matrix} \right. + \ddot{R}_2\ \ddot{S}i_3$ zusammengesetzten Bucklandite und die nach der Formel $3\ \dot{R}_2\ \ddot{S}i + \ddot{R}_2\ \ddot{S}i_3$ zusammengesetzten, wenn sie Ceroxydul und Lanthanerde enthalten, Orthite.

Digitized by Google

Die Zoisite sind, wegen Austausches isomorpher Bestandtheile und wegen ihres sehr wechselnden Gehaltes an Eisenoxyd und Eisenoxydul, sehr verschieden gefärbt. Man kann sie nach ihrer verschiedenen Farbe in folgende Varietäten eintheilen:

a) Grauer oder gemeiner Zoisit;
b) rother Zoisit. Hierher gehören Thulit und Withamit;
c) brauner Zoisit;
d) schwarzer Zoisit oder Mangan-Epidot;
e) grüner Zoisit.

Die Bucklandite haben theils grüne, theils schwarze Farbe. Die schwarzen Bucklandite sind leicht zu erkennen. Sie könnten nur mit Mangan-Epidot verwechselt werden. Von ersterem unterscheiden sie sich aber schon vor dem Löthrohre durch mangelnde Mangan-Reaction; von letzterem aber durch den fehlenden Gehalt von Ceroxydul. Schwieriger sind die grünen Bucklandite zu erkennen. Von den grünen Zoisiten lassen sie sich zwar leicht durch Behandeln ihres stark geglühten Pulvers mit Salzsäure unterscheiden. Dabei werden nämlich die grünen Zoisite leicht und vollständig gelöst. Wenn man 1 Theil geglühtes Mineralpulver mit 8 Theilen concentrirter Salzsäure in einem kleinen Glaskolben erwärmt, so löst sich das Pulver des grünen Zoisits leicht und vollständig auf. Wenn man diese Lösung bis zum Kochen erhitzt, so erstarrt sie plötzlich durch das Gelatiniren der Kieselerde zu einer steifen Gallerte. Behandelt man dagegen das geglühte Pulver von grünem Bucklandite auf dieselbe Weise, so bleibt ein grosser Theil des Pulvers ungelöst und man kann die Lösung kochen, ohne dass sie gelatinirt. Erst nach dem Verdunsten eines grossen Theils der überschüssigen Säure scheidet sich die Kieselerde ab. Dieses Verhalten haben aber die grünen Bucklandite auch mit den anderen, aus Bucklandit und Zoisit gemischten grünen Epidoten gemein. Ich kenne bis jetzt kein anderes Mittel, die ***stöchiometrische Constitution*** der in Salzsäure unvollkommen löslichen grünen Epidote zu erkennen, als die Analyse. Weder spec. Gewicht, noch Farbe, noch Härte, noch Form, noch Vorkommen, noch Löthrohr-Verhalten bieten Mittel zu ihrer Unterscheidung. Es bleibt daher, da man doch nicht erst jeden grünen Epidot analysiren kann, um seine Natur zu bestimmen, nichts übrig, als die gemischten grünen Epidote und die grünen Bucklandite in eine gemein-

Digitized by Google

schaftliche Rubrik zusammenzufassen, für welche ich die alte Bezeichnung: Pistazit brauchen werde.

Von den in obiger Tabelle aufgeführten grünen Epidoten würden also folgende zum Pistazit zu rechnen sein:

1) Der grüne Epidot von Arendal mit den Sauerstoff-Proportionen = 1 : 1,875 : 2,875. Er besteht aus 2 Atomen Zoisit und 1 At. Bucklandit.
2) Die grünen Epidote von Werchneiwinsk und Burowa mit den Sauerstoff-Proportionen = 1 : 1,75 : 2,75. Sie bestehen aus 2 At. Zoisit und 3 At. Bucklandit.
3) Die grünen Epidote von Bourg d'Oisans und Achmatowsk mit den Sauerstoff-Proportionen = 1 : 1,50 : 2,50. Sie sind reine grüne Bucklandite.

Was die Orthite anbelangt, so theilt man dieselben in Cerin, Allanit, Orthit und Pyrorthit. Diese Eintheilung ist aber nicht länger haltbar. Allanit und Orthit unterscheiden sich blos durch ihren Gehalt an Yttererde. Das yttererdefreie Mineral nennt man Allanit; wenn aber auch nur 1 % Yttererde in die Mischung dieses Minerals eintritt, so wird der Allanit zu Orthit.

Nun lehrt aber ein Blick auf die Zusammensetzung yttererdehaltiger Mineralien, dass dieselben in Betreff des Gehaltes dieser Erde ausserordentlich schwanken. Sehr häufig wird die Yttererde durch Ceroxydul, Lanthanerde, Eisenoxydul, Magnesia u. s. w. vertreten. Dieselbe wird also auch ganz durch diese Basen verdrängt werden können, da sie mit ihnen isomorph ist. Yttererdehaltige und yttererdefreie Orthite können also nicht als besondere Species, sondern höchstens nur als verschiedene Varietäten betrachtet werden. Aus denselben Gründen ist auch der Unterschied nicht zu rechtfertigen, den man zwischen Allanit und Cerin macht. Cerin ist nichts weiter als ein Allanit, in dem ein Theil der Thonerde durch Eisenoxyd und ein Theil des Kalkes durch Ceroxydul und Lanthanerde vertreten wird, also ebenfalls keine eigenthümliche Species, sondern nur eine Varietät.

Dagegen blieb der so sehr wechselnde und zu der Mischung der Orthite in bestimmten Proportionen stehende Wasser-Gehalt dieser Mineralien bisher ganz unberücksichtigt. Es giebt Orthite, die gar kein Wasser enthalten; andere enthalten 2 %, 3½ %, 5 %, 8,7 %, ja sogar 11,4 % Wasser. Ich schlage daher vor, die wasserfreien Orthite Allanit, die mit 2 % Wasser Ural-Orthit, die

Digitized by Google

mit $3\frac{1}{2}$% Wasser gemeiner Orthit, die mit 5% Wasser Fahlun-Orthit, die mit 8% Wasser Finbo-Orthit, die mit 11,4% Wasser, wegen ihrer gelben Farbe, Xanthorthit und die bituminösen Orthite wie bisher Pyrorthit zu nennen.

Nach den eben entwickelten Principien würden die in der Epidot-Form krystallisirenden Mineralien nach folgendem Schema einzutheilen sein:

Familie: *Epidot.*

A. Cerfreie Epidote oder eigentliche Epidote.

Art 1. Zoisit ($3\,\dot{R}_2\,\overset{\ddot{S}i}{\ddot{C}} + \ddot{\dot{R}}_2\,\ddot{S}i_3$).

Varietät a. Grauer Zoisit.
b. Rother Zoisit.
α. Thulit.
β. Withamit.
c. Brauner Zoisit.
d. Schwarzer Zoisit od. Mangan-Epidot.
e. Grüner Zoisit.

Anhang: Pistazit.

Art 2. Bucklandit ($2\,\dot{R}_2\,\overset{\ddot{S}i}{\ddot{C}} + \ddot{\dot{R}}_2\,\ddot{S}i_3$).

B. Cerhaltige Epidote oder Orthite.

Art 1. Allanit.
Varietät a. Cerin.
b. Gemeiner Allanit.
- 2. Ural-Orthit ($3\,\dot{R}_2\,\ddot{S}i + \ddot{\dot{R}}_2\,\ddot{S}i_3$) + $\dot{H}$.
- 3. Gemeiner Orthit.
- 4. Fahlun-Orthit.
- 5. Finbo-Orthit.
- 6. Xanthorthit.
- 7. Pyrorthit.

Die in vorstehendem Schema aufgeführten Mineralien haben also bei gleicher Form eine sehr verschiedene Zusammensetzung. Die wasserfreien Verbindungen sind nach drei verschiedenen Grundformeln zusammengesetzt und die wasserhaltigen enthalten wenigstens vier verschiedene Proportionen von Wasser. Die

Digitized by Google

Epidote bilden also eine sehr entwickelte Gruppe heteromerer Mineralien, die in mancher Beziehung an die Cordierit-Gruppe erinnert. Um diese so abweichende Mischung der Epidote zu verstehen, ist es nöthig, einen Blick auf heteromere Mineralien im Allgemeinen zu werfen.

Es ist wohl gegenwärtig keinem Zweifel mehr unterworfen, dass, auch unabhängig von Isomorphie, Mineralien bei gleicher Form verschiedene Mischung besitzen können.

Eines der am frühesten bekannten Beispiele der Art ist das Titaneisen. Mosander und H. Rose, denen wir hauptsächlich die Kenntniss der Mischung dieses Minerals zu verdanken haben, zeigten, dass das Titaneisen 10,74 bis 58,55% Eisenoxyd aufnehmen könne, ohne dass diese fremdartige Beimengung einen Einfluss auf die Form des Minerals ausübe. Mosander meinte, dass hierbei eine eigene Art von Vertretung stattzufinden scheine, dass nämlich das Titan der Titansäure durch Eisen ausgetauscht würde, wodurch dann aus: $\dot{F}e\,\ddot{T}i$, $\dot{F}e\,\ddot{F}e$ oder $\ddot{F}e$ entstehe. H. Rose dagegen nahm an, dass das Titaneisen kein Eisenoxydul und keine Titansäure enthalte, sondern aus: $\ddot{T}i$ und $\ddot{F}e$ bestehe und dass $\ddot{T}i$ und $\ddot{F}e$ isomorph seien.

Eine andere Thatsache, die die Chemiker schon vielfältig beschäftigt hat, ist der Umstand, dass Hornblende und Augit häufig Thonerde aufnehmen, ohne dass dadurch ihre Form verändert wird. Die meisten Chemiker nehmen an, dass dabei Kieselerde durch Thonerde vertreten werde, obgleich die stöchiometrische Constitution und die Formen beider Substanzen ganz verschieden sind.

Die neuesten Untersuchungen über verschiedene, in das Gebiet der Heteromerie gehörende Gegenstände hat Scheerer bei Gelegenheit seiner Arbeit über den Aspasiolith angestellt. Scheerer kam zu dem Resultate, dass häufig 1 Atom Magnesia oder andere mit ihr isomorphe Basen durch 3 Atome Wasser und 1 Atom Kupferoxyd durch 2 Atome Wasser vertreten würden. Scheerer nannte diese Art von Austausch polymere Isomorphie.

Ich werde mich hier nicht auf eine Kritik dieser verschiedenen Ansichten einlassen, sondern bemerke nur, dass sie, selbst wenn man ihre Richtigkeit zugeben wollte, doch nur einzelne Fälle von Heteromerie erklären würden. Heteromerie ist aber

Digitized by Google

eine sehr häufig vorkommende Erscheinung und beschränkt sich keineswegs blos auf bestimmte Verbindungen.

Zu ihrer richtigen Deutung muss man seinen Standpunct hoch genug wählen, um das ganze Feld dieser Erscheinungen überblicken zu können. Zuerst würden wir die Frage zu beantworten haben: Welche Mineralgruppen zeigen Heteromerie?

In folgendem Verzeichnisse sind die bekannteren enthalten:

1. Form des Kupferglanzes: (rhombisch ∞ P 119° 35′).
   a. Kupferglanz $\dot{\dot{C}}u$.
   b. Silberkupferglanz $\dot{\dot{C}}u\ \dot{A}g$.
2. Form des Eisenglanzes: (rhomboëdrisch R 86°).
   a. Eisenglanz $\ddot{\ddot{F}}e$.
   b. Titaneisen $\dot{F}e\ \ddot{T}i$.
   c. Eisenoxydhaltiges Titaneisen $\dot{F}e\ \ddot{T}i + x\ \ddot{\ddot{F}}e$.
   d. Kibdelophan von Gastein $\dot{F}e_2\ \ddot{T}i_3$.
3. Form des Libethenits: (rhombisch ∞ P 92—95°).

Libethenit
- a. $\dot{C}u_4\ \ddot{\ddot{P}} + \dot{H}$.
- b. $\dot{C}u_4\ \ddot{\ddot{P}} + 2\ \dot{H}$.
- c. $(\dot{C}u_4\ \ddot{\ddot{P}} + \dot{H}) + (\dot{C}u_4\ \ddot{\ddot{P}} + 2\ \dot{H})$.

Olivenit
- a. $6\ (\dot{C}u_4\ \ddot{A}s + \dot{H}) + (\dot{C}u_4\ \ddot{\ddot{P}} + 2\ \dot{H})$.
- b. $3\ (\dot{C}u_4\ \ddot{A}s + \dot{H}) + (\dot{C}u_3\ \ddot{\ddot{P}} + 2\ \dot{H})$.

4. Form des Monazits: (monoklinoëdrisch C = 77°; ∞ P 94° 35′).

Monazit
- a. $\left.\begin{matrix}\dot{C}e_3\\ \dot{L}n_3\end{matrix}\right\}\ddot{\ddot{P}}$.
- b. $\left.\begin{matrix}\dot{C}e_4\\ \dot{L}n_4\end{matrix}\right\}\ddot{\ddot{P}}$.

Monazitoïd $\left.\begin{matrix}\dot{C}e_5\\ \dot{L}n_5\end{matrix}\right\}\ddot{\ddot{P}}$.

5. Form des Augits: (monoklinoëdrisch C = 74°; ∞ P 87° 6′).
   Diopsid $\dot{R}\ \ddot{S}i$.
   Thonerdehaltige Augite $(5\ \dot{R}\ \ddot{S}i + \dot{R}\ \ddot{A}l) + x\ \dot{R}\ \ddot{S}i$.
   Achmit $2\ \dot{N}a\ \ddot{S}i + \ddot{\ddot{F}}e_2\ \ddot{S}i_3$.

Digitized by Google

6. Form der Hornblende: (monoklinoëdrisch C = 75°; ∞ P 124° 30′).

Tremolith $6\,\dot{R}\,\ddot{S}i + \dot{R}_2\,\ddot{S}i_3 = (\dot{R}_8\,\ddot{S}i_9)$.
Thonblende $\dot{R}_5\,\ddot{S}i_6 + \dot{R}\,\ddot{A}l$.
Basaltische Hornblende $5\,\dot{R}\,\ddot{S}i + \dot{R}\,\ddot{A}l$.
Gemengte thonerdehaltige Hornblenden.

7. Form des Olivins: (rhombisch ∞ P 130° 2′).

a. Olivin aus der Grimma'schen Masse $\dot{R}\,\ddot{S}i$.
b. Gemeiner Olivin $\dot{R}_2\,\ddot{S}i$.
c. Serpentin $\dot{R}_3\,\ddot{S}i_2 + 2\,\dot{H}$ (vielleicht Pseudomorphose).

8. Form des Zirkons: (tetragonal P 84° 20′).

a. Zirkon $\ddot{Z}r_2\,\ddot{S}i_3$.
b. Malakon $\ddot{Z}r_2\,\ddot{S}i_3 + \dot{H}$.

9. Form des Staurolithes: (rhombisch ∞ P 129° 20′).

a. Staurolith vom Gotthardt $\ddot{R}_4\,\ddot{S}i_3$.
b. do. aus der Bretagne $\ddot{R}_5\,\ddot{S}i_6$.
c. do. von Airolo $3\,(\ddot{R}_4\,\ddot{S}i_3) + (\ddot{R}_5\,\ddot{S}i_6)$.

10. Form des Scapoliths: (tetragonal P 63° 32′).

a. Wernerit $\dot{C}a\,\ddot{S}i + \ddot{A}l\,\ddot{S}i$.
b. Nuttalith $3\,\dot{R}\,\ddot{S}i + \ddot{A}l\,\ddot{S}i$.
c. Scapolith $3\,\dot{C}a\,\ddot{S}i + \ddot{A}l_2\,\ddot{S}i_3$.
d. Mejonit $\dot{C}a_3\,\ddot{S}i_2 + 2\,\ddot{A}l\,\ddot{S}i$.

11. Form des Kalifeldspaths: (monoklinoëdrisch C = 63° 50′ — 65° 47′; ∞ P 118° 50′).

a. { Adular / Gemeiner Feldspath } $\dot{K}\,\ddot{S}i_3 + \ddot{A}l\,\ddot{S}i_3$.
b. Ryakolith $\dot{R}\,\ddot{S}i + \ddot{A}l\,\ddot{S}i_2$.

12. Form des Albits: (triklinoëdrisch 0P: ∞P̆∞ = 86° 40′).

a. Albit $\dot{N}a\,\ddot{S}i_3 + \ddot{A}l\,\ddot{S}i_3$.
b. Oligoklas $\dot{R}_2\,\ddot{S}i_3 + 2\,\ddot{A}l\,\ddot{S}i_3$.
c. Anorthit $\dot{C}a\,\ddot{S}i + \ddot{A}l\,\ddot{S}i$.

Digitized by Google

d. Labrador $\dot{R}\,\ddot{S}i + \ddot{A}l\,\ddot{S}i_2$.

e. Andesin $\dot{R}\,\ddot{S}i + \ddot{A}l\,\ddot{S}i_3$.

13. Form des Natroliths: (monoklinoëdrisch C = 90° 54′; ∞ P 91° 35′).

a. Natrolith $\dot{N}a\,\ddot{S}i + \ddot{A}l\,\ddot{S}i_2 + 2\,\dot{H}$.

b. Skolezit $\dot{C}a\,\ddot{S}i + \ddot{A}l\,\ddot{S}i_2 + 3\,\dot{H}$.

c. Mesolith $(\dot{N}a\,\ddot{S}i + \ddot{A}l\,\ddot{S}i_2 + 2\,\dot{H}) + x(\dot{C}a\,\ddot{S}i + \ddot{A}l\,\ddot{S}i_2 + 3\,\dot{H})$.

14. Form des Turmalins: (rhomboëdrisch R 133° 10′).

a. Schörl $\dot{R}\left\{\begin{matrix}\ddot{B}\\ \ddot{C}\end{matrix}\right. + \ddot{A}l\,\ddot{S}i_2$.

b. Achroït $2\,\dot{R}\left\{\begin{matrix}\ddot{B}\\ \ddot{C}\end{matrix}\right. + 3\,\ddot{A}l_2\,\ddot{S}i_3$.

c. Rubellit $2\,\dot{R}_2\left\{\begin{matrix}\ddot{B}\\ \ddot{C}\end{matrix}\right. + 3\,\ddot{A}l_2\,\ddot{S}i_3$.

15. Form des Epidots: (monoklinoëdrisch C = 89°).

a. Zoisit $3\,\dot{R}_2\left\{\begin{matrix}\ddot{S}i\\ \ddot{C}\end{matrix}\right. + 2\,\ddot{\dot{R}}_2\,\ddot{S}i_3$.

b. Bucklandit $2\,\dot{R}_2\left\{\begin{matrix}\ddot{S}i\\ \ddot{C}\end{matrix}\right. + \ddot{\dot{R}}_2\,\ddot{S}i_3$.

c. $\left\{\begin{matrix}\text{Pistazit zum Theil}\\ \text{Allanit}\end{matrix}\right\} = 3\dot{R}_2\,\ddot{S}i + \ddot{\dot{R}}_2\,\ddot{S}i_3$.

d. Ural-Orthit $(3\,\dot{R}_2\,\ddot{S}i + \ddot{\dot{R}}_2\,\ddot{S}i_3) + \dot{H}$.

e. Orthit $(3\,\dot{R}_2\,\ddot{S}i + \ddot{\dot{R}}_2\,\ddot{S}i_3) + 2\,\dot{H}$?

etc.

16. Form des Cordierits: (rhombisch ∞ P 119° 10′).

a. Pinit $\dot{R}\,\ddot{S}i + \ddot{A}l\,\ddot{S}i_2$.

b. Weissit $3\,\dot{R}\,\ddot{S}i + 2\,\ddot{A}l_2\,\ddot{S}i_3$.

c. Cordierit $2\,\dot{R}\,\ddot{S}i + \ddot{A}l_2\,\ddot{S}i_3$.

d. Esmarkit $(2\,\dot{R}\,\ddot{S}i + \ddot{A}l_2\,\ddot{S}i_3) + 2\,\dot{H}$.

e. Fahlunit $(2\,\dot{R}\,\ddot{S}i + \ddot{A}l_2\,\ddot{S}i_3) + 3\,\dot{H}$.

f. Bonsdorffit $(2\,\dot{R}\,\ddot{S}i + \ddot{A}l_2\,\ddot{S}i_3) + 4\,\dot{H}$.

g. Gigantolith $(\dot{R}\,\ddot{S}i + \ddot{A}l\,\ddot{S}i_2) + \dot{H}$.

Digitized by Google

h. Chlorophyllit (?).

i. Aspasiolith $(\dot{R}_3\ \ddot{S}i_4 + \ddot{A}l_2\ \ddot{S}i_3) + 5\ \dot{H}$.

k. Praseolith $(3\ \dot{R}\ \ddot{S}i + 2\ \ddot{A}l\ \ddot{S}i) + 3\ \dot{H}$.

l. Pyrargillit $(\dot{R}\ \ddot{S}i + 2\ \ddot{A}l\ \ddot{S}i_2) + 6\ \dot{H}$.

17. Form des Arragonits.

a. Arragonit $\dot{C}u\ \ddot{C}$.

b. Salpeter $\alpha\ \dot{K}\ \ddot{\ddot{N}}$.

18. Form des Kalkspaths.

a. Kalkspath $\ddot{C}a\ \ddot{C}$.

b. Salpeter $\beta\ \dot{K}\ \ddot{\ddot{N}}$.

c. Natronsalpeter $\dot{N}a\ \ddot{\ddot{N}}$.

19. Reguläres System.

a. Leucit: $\dot{K}\ \ddot{S}i + \ddot{A}l\ \ddot{S}i_3$.

b. Analcim $\dot{N}a\ \ddot{S}i + \ddot{A}l\ \ddot{S}i_3 + 2\ \dot{H}$.

20. Cyanit und Andalusit.

a. $\ddot{A}l_4\ \ddot{S}i_3$.

b. $\ddot{A}l\ \ddot{S}i$.

c. $\ddot{A}l_5\ \ddot{S}i_6$.

Ausserdem gehören in dieses Verzeichniss noch mehrere Mineral-Gruppen, deren Glieder noch weiterer Untersuchung bedürfen, namentlich die 1- und 2axigen Glimmer, verschiedene Chlorite, die zur Sodalith-Gruppe gehörenden Mineralien u. s. w.

Aus vorstehendem Verzeichnisse der bekannteren heteromeren Mineralien ergiebt sich schon, dass Heteromerie weder an die Qualität der Elemente, noch an die stöchiometrischen Proportionen ihrer Verbindungen, noch an bestimmte Krystallformen gebunden sei. Wir fanden Heteromerie bei Schwefel-Verbindungen, bei einfachen Oxyden, bei Phosphaten, bei Arseniaten, bei Silicaten und bei Hydraten. Wir fanden sie auch bei Mineralien, die nach dem regulären, dem tetragonalen, dem hexagonalen, dem rhombischen, dem monoklinoëdrischen und dem triklinoëdrischen Systeme krystallisirt waren. Die Heteromerie ist also

Digitized by Google

eine sehr allgemeine Erscheinung und dürfte bei den meisten einigermaassen entwickelten Mineral-Gruppen vorkommen.

Welches ist aber der Grund dieser Erscheinung? Welche Bedeutung hat sie für die genauere Kenntniss der Zusammensetzung der Mineralien und der Beziehungen zwischen Mischung und Form?

In Betreff der Theorie der Heteromerie werde ich mich sehr kurz fassen. Ich schliesse mich dabei den Ansichten Hauy's über die Structur und die Bildung der Krystalle an. Nach diesem grossen Krystallographen können die Krystalle als nach bestimmten Regeln aufgeführte Gebäude betrachtet werden, deren Bausteine oder Molecüle eine bestimmte Form haben müssen. Was die chemische Constitution der Molecüle anbelangt, so nahm Hauy an, dass nicht allein alle Molecüle eines Krystalls, sondern auch alle Krystalle derselben Form, blos mit Ausnahme der Formen des regulären Systems, dieselbe Zusammensetzung hätten. Hauy legte demnach der Krystallform eine ungemeine Wichtigkeit bei und machte sie zur Basis der Mineralogie. — Obgleich neuere Untersuchungen manche Ausnahmen dieser Regel kennen gelehrt haben, so bleibt es dennoch vollkommen gegründet, dass die Form der Körper in einer bestimmten Beziehung zu ihrer Mischung stehe und dass daher die Kenntniss der Form der Mineralien eines der wichtigsten Hülfsmittel zur Erkennung ihrer chemischen Natur darbiete.

Ich werde die Hauy'schen Molecüle ***normale*** nennen.

Auf Ausnahmen von der Hauy'schen Regel hat besonders Mitscherlich aufmerksam gemacht. Derselbe zeigte durch zahlreiche und mit grosser Genauigkeit ausgeführte Beobachtungen, dass Krystalle von gleicher Form häufig verschiedene Elemente oder Verbindungen verschiedener Elemente enthalten könnten. Solche in gleicher Form krystallisirende Elemente oder Verbindungen nannte Mitscherlich ***isomorphe.*** Doch boten auch diese Untersuchungen neue Belege für die innigen Beziehungen zwischen Form und Mischung. Denn es zeigte sich in den bei weitem überwiegenden Fällen, dass, wenngleich die Qualität der Mischung durch isomorphen Austausch abgeändert wurde, doch dieser Austausch keinen Einfluss auf die stöchiometrische Constitution der Verbindungen ausübte, da sich die Elemente oder Verbindungen Atom für Atom ersetzten. Alaun

Digitized by Google

behielt seine Form und seine stöchiometrische Constitution bei, mochte auch das Kali durch Ammonium-Oxyd oder Natron, oder die Thonerde durch Eisenoxyd oder Manganoxyd oder Chromoxyd ersetzt werden. Die wenigen Ausnahmen von dieser Regel, z. B. die Gleichheit der Formen von titansaurem Eisenoxydul und Eisenoxyd, von Salpeter und Arragonit, von Natronsalpeter und Kalkspath, von Silberglanz und Kupferglanz u. s. w., suchte man durch allerlei Hypothesen, deren Zweck war, die stöchiometrische Constitution dieser abweichenden Fälle mit einander in Einklang zu bringen, zu erklären.

Durch Mitscherlich's Untersuchungen haben wir also isomorphe Molecüle kennen gelernt.

Ich komme jetzt zu einer dritten Art von Molecülen, den *heteromeren* Molecülen. Der Charakter derselben ist: gleiche Form bei *verschiedener* stöchiometrischer Constitution. In Betreff der Beziehungen der heteromeren Molecüle zu den normalen und isomorphen von gleicher Form giebt es bis jetzt nicht einmal eine Andeutung von Gesetzlichkeit. Die Qualität der Elemente, die Art ihrer Verbindung, die Anzahl der Atome, Alles kann verschieden sein von der Zusammensetzung der anderen Molecüle. Nur durch die Form sind sie mit einander verbunden. Diess ist aber auch hinreichend, um sie brauchbar zu machen zu Bausteinen von Krystallen von entsprechender Form.

Die Grundlehre der Heteromerie ist also: Körper von gleicher Form können sich vereinigen zu Krystallen von entsprechender Form, wenn sie Attraction zu einander haben, und zwar unbehindert verschiedener stöchiometrischer Constitution.

Nach dieser Lehre würden sich also Natronsalpeter und kohlensaurer Kalk zu Krystallen von der Form des Kalkspathes und Kalisalpeter und Arragonit zu Krystallen von der Form des Arragonits vereinigen können, *wenn sie Attraction zu einander hätten*, eben so gut, als sich titansaures Eisenoxydul und Eisenoxyd zu regelmässigen Krystallen von der Form des Eisenglanzes verbinden, weil sie Attraction zu einander haben.

Aber es lässt sich nicht läugnen, dass zum Eingehen von heteromeren Molecülen in den Bau der Krystalle ein besonders hoher Grad von Molecülär-Attraction erforderlich zu sein scheint. Diess bewirkt, dass heteromere Krystalle, in Vergleich mit den normalen, doch noch selten sind und dass sie bisher noch

Digitized by Google

nicht künstlich dargestellt wurden. Am häufigsten entstanden sie beim Uebergang der plutonischen Gesteine aus dem glühend-flüssigen Zustande in den starren, mithin beim Ausscheiden aus breiartigen Massen, wo also die Zähigkeit der Masse der freien Wirkung der Attraction bedeutende Hindernisse in den Weg legen musste. In der That sind alle Gemengtheile der plutonischen Gesteine heteromer, namentlich: Augite, Hornblenden, Glimmer, Chlorite, Feldspathe, Albite. An sie reihen sich die auf gleiche Weise entstandenen: Turmaline, Cordierite, Scapolithe, Epidote u. s. w.

Ein Krystall wird sich also, in Bezug auf seine Form, ganz regelmässig ausbilden können, er mag nun in der Lage sein, sich blos normale Molecüle aneignen zu können, oder gezwungen sein, sich durch isomorphe oder heteromere Molecüle zu ergänzen. Aber seine Mischung wird nach Maassgabe dieser Umstände bedeutenden Schwankungen unterworfen sein. Und diess führt uns zu der Bedeutung der Heteromerie für die richtige Deutung der Mischung der Mineralien.

Wir haben im Anfange dieser Abhandlung gesehen, dass es grüne Epidote gebe, in denen sich die Sauerstoff-Atome von $\dot{R} : \ddot{R} : \ddot{S}i$ verhalten wie $1 : 2 : 3$; oder wie $1 : 1{,}875 : 2{,}875$; oder wie $1 : 1{,}75 : 2{,}75$; oder wie $1 : 1{,}5 : 2{,}5$. Hätte man bisher blos Epidote mit den Proportionen $1 : 1{,}875 : 2{,}875$ oder $1 : 1{,}75 : 2{,}75$ gefunden, so würde es unmöglich sein, ihre stöchiometrische Constitution zu deuten. Denn im ersteren Falle würde die Verbindung $16\ \dot{R}$, $10\ \ddot{R}$ und $23\ \ddot{S}i$ und im zweiten Falle $24\ \dot{R}$, $14\ \ddot{R}$ und $33\ \ddot{S}i$ enthalten. Den Schlüssel für diese Proportionen findet man aber in der Zusammensetzung der in gleicher Form krystallisirenden Zoisite und Bucklandite mit den Formeln $3\ \dot{R}_2\ \ddot{S}i + 2\ \ddot{R}_2\ \ddot{S}i_3$ und $2\ \dot{R}_2\ \ddot{S}i + \ddot{R}_2\ \ddot{S}i_3$. Es ergiebt sich nämlich, dass die Verbindung $16\ \dot{R}\ 10\ \ddot{R}\ 23\ \ddot{S}i$ aus 2 At. Zoisit und 1 At. Bucklandit zusammengesetzt sei; denn: $2\ (3\ \dot{R}_2\ \ddot{S}i + 2\ \ddot{R}_2\ \ddot{S}i_3) + (2\ \dot{R}_2\ \ddot{S}i + \ddot{R}_2\ \ddot{S}i_3) = 16\ \dot{R}\ 10\ \ddot{R}\ 23\ \ddot{S}i$; — und dass die Verbindung $24\ \dot{R}\ 14\ \ddot{R}\ 33\ \ddot{S}i$ aus 2 At. Zoisit und 3 At. Bucklandit bestehe; denn: $2\ (3\ \dot{R}_2\ \ddot{S}i + 2\ \ddot{R}_2\ \ddot{S}i_3) + 3\ (2\ \dot{R}_2\ \ddot{S}i + \ddot{R}_2\ \ddot{S}i_3) = 24\ \dot{R}\ 14\ \ddot{R}\ 33\ \ddot{S}i$.

Die richtige Deutung der stöchiometrischen Constitution

Digitized by Google

gemengter heteromerer Mineralien ist also in den meisten Fällen so lange unmöglich, als die Zusammensetzung der primitiven heteromeren Glieder noch unbekannt ist. Um aber letztere zu finden, müssen ganze Reihen von Mineralien mit gleicher Grundform untersucht werden. Und auch dann wird es, namentlich in den Fällen, wo die Anzahl der primitiven heteromeren Glieder gross ist, schwer sein, die richtige Deutung der gemengten Mineralien herauszufinden. Man sei also sehr vorsichtig bei der Beurtheilung der Resultate von Mineralanalysen. Man sollte niemals über Abweichungen von herkömmlich angenommenen Formeln unbedingt absprechen, sondern dieselben erneuerter Prüfung unterwerfen. Dergleichen Abweichungen sind oft der Schlüssel zur richtigen Erkenntniss der Mischung der Mineralien. Denn nur wo sich die Formeln der heteromeren Gemenge ungezwungen aus den Formeln der primitiven Verbindungen herleiten lassen, hat man eine Bürgschaft für die Richtigkeit dieser Formeln. Wo diese Bürgschaft fehlt, sind die Formeln noch problematisch. Deshalb kann die Zusammensetzung der Glimmer, der Scapolithe, der Albite und der Cordierite, obgleich sie in den meisten Fällen relativ richtig erkannt sein mag, doch keiner stöchiometrischen Analyse oder Zerlegung in primitive heteromere Verbindungen unterworfen werden. Dagegen ist diese Analyse bei dem Titaneisen, den Libetheniten, den Staurolithen, den Natrolithen, den Augiten und den Hornblenden bereits möglich, weshalb wir diese Mineralien näher betrachten wollen.

1. Ueber die Heteromerie der Titaneisenerze.

Wir besitzen, wie schon weiter oben erwähnt wurde, zwei verschiedene Hypothesen über die Zusammensetzung des Titaneisens.

Mosander betrachtet dasselbe als $\dot{F}e\,\ddot{T}i$, in dem verschiedene Mengen von Ti durch Fe vertreten würden. Dadurch entstehe $\dot{F}e\,\ddot{T}i + (\dot{F}e + \ddot{F}e)$ oder $\dot{F}e\,\ddot{T}i + \dddot{F}e$. Gegen diese Ansicht würde sich nichts einwenden lassen, wenn sich nachweisen liesse, dass das Eisenoxyd nicht nach der Formel $\dddot{F}e$, sondern nach der Formel $\dot{F}e + \ddot{F}e$ zusammengesetzt sei.

Da aber das Eisenoxyd isomorph ist mit Thonerde, so muss es auch die Zusammensetzung der Thonerde haben. Nun aber

Digitized by Google

kann man, wenigstens so lange noch kein Thonoxydul und kein Thonsuperoxyd entdeckt ist, unmöglich annehmen, dass die Thonerde nach der Formel $\dot{Al} + \ddot{Al}$ zusammengesetzt sei. Die Existenz von $\dot{Fe} + \ddot{Fe}$ ist übrigens keinesweges unmöglich, nur würde eine solche Verbindung nicht in der Form des Korunds, sondern wahrscheinlich in der Form des Braunits krystallisiren. Denn die abweichenden Formen von Braunit und von Hausmannit von denen des Eisenglanzes und des Magneteisens machen es, bei der in Verbindungen beobachteten Isomorphie von $\ddot{Mn}$ und $\ddot{Fe}$, wahrscheinlich, dass die genannten Manganerze nicht nach den Formeln $\ddot{Mn}$ und $\dot{Mn} + \ddot{Mn}$, sondern nach den Formeln $\dot{Mn} + \ddot{Mn}$ und $\dot{Mn}_2\,\ddot{Mn}$ zusammengesetzt sein dürften. Auch deutet das häufige Vorkommen von Baryt in dem Braunite darauf hin, dass die Formel des barythaltigen Braunits $\left.\begin{matrix}\dot{Mn}\\ \dot{Ba}\end{matrix}\right\}\ddot{Mn}$ sei.

Auch H. Rose's Ansicht, dass das Titaneisen aus $\ddot{Ti} + \ddot{Fe}$ bestehe, kann ich mich nicht anschliessen. Denn wenn man Titaneisen unter Abschluss von Luft auflöst, so bekommt man eine Lösung, die Titansäure und Eisenoxydul enthält. Nun meint zwar Rose, dass sich bei der Auflösung des Titaneisens das Titanoxyd ($\ddot{Ti}$) auf Kosten des Sauerstoffs des Eisenoxyds oxydire und dass dabei $\dot{Ti}$ und $\dot{Fe}$ entständen. Aber Rose lässt es unerklärt, warum diese Umsetzung der Atome erst bei der Auflösung und nicht gleich bei der Verbindung von $\ddot{Ti}$ und $\ddot{Fe}$ stattfinde, da doch offenbar $\ddot{Ti}$ eine stärkere Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt als $\ddot{Fe}$ und da diese stärkere Verwandtschaft noch ausserdem durch die Neigung der Elemente, salzähnliche Verbindungen zu bilden, unterstützt werden müsste. Dass übrigens das Titaneisen nicht blos $\ddot{Fe}$, sondern auch $\dot{Fe}$ enthalte, geht aus dem Magnetismus des Titaneisens deutlich hervor.

Ich nehme für die Titaneisenerze drei verschieden zusammengesetzte Molecüle an, nämlich:

a. $\ddot{Fe}$,

b. $\dot{Fe}\,\ddot{Ti}$,

c. $\dot{Fe}_2\,\ddot{Ti}_3$.

Digitized by Google

Die Grundform dieser 3 Verbindungen ist das Rhomboëder P = 85° 58′. Spaltbarkeit parallel P. Die Molecüle aller drei Verbindungen haben also alle dieselbe Form; sie sind ebenfalls Rhomboëder von 85° 58′.

Es ist klar, dass beim symmetrischen Zusammenlegen kleiner Rhomboëder von 85° 58′ grosse Rhomboëder mit demselben Winkel entstehen müssen und dass es für die Form der letzteren ganz gleichgültig wäre, ob man beim Zusammenlegen kleine Rhomboëder aus Eisenglanz, oder aus $\dot{Fe}\,\ddot{Ti}$, oder aus $\dot{Fe}_2\,\ddot{Ti}_3$, oder ein Gemenge von Rhomboëdern aller drei Verbindungen wähle. Daher kommt es, dass die Titaneisenerze einen so wechselnden Gehalt an Eisenoxyd enthalten, und dass man bei den Analysen gewöhnlich etwas mehr Titansäure erhält, als einer Verbindung von $\dot{Fe}\,\ddot{Ti} + x\,\ddot{\dot{F}}e$ entspricht, weil sich ausserdem gewöhnlich noch das dritte heteromere Molecül $\dot{Fe}_2\,\dot{\ddot{T}}i_3$ obiger Verbindung, wenn auch nur in untergeordnetem Verhältnisse, beimengt.

Nachstehendem Verzeichnisse der verschiedenen krystallisirten Titaneisenerze wurden v. Kobell's und Marignac's Berechnungen zu Grunde gelegt:

1. Washingtonit von Washington $4\,\ddot{\dot{F}}e + 3\,\dot{F}e\,\ddot{Ti}$.
2. Titaneisen von Arendal $\ddot{\dot{F}}e + \dot{F}e\,\ddot{Ti}$.
3. do. von Egersund $\ddot{\dot{F}}e + 3\,\dot{F}e\,\ddot{Ti}$.
4. Ilmenit von Miask $\ddot{\dot{F}}e + 6\,\dot{F}e\,\ddot{Ti}$.
5. Crichtonit von Bourg d'Oisans $\dot{F}e\,\ddot{Ti}$.
6. Kibdelophan von Gastein $\dot{Fe}_2\,\ddot{Ti}_3$.

2. Heteromerie der Libethenite.

Die Libethenite gehören zum rhombischen Krystall-Systeme. Die vorwaltenden Flächen sind das verticale Prisma u = 92° 30′ — 95° 2′, und das Querprisma o = 110° 50′ — 111° 58′. Spaltbarkeit undeutlich.

Aus den Analysen von Berthier und Kühn folgt, dass der Libethenit von Libethen nach 2 verschiedenen Formeln zusammengesetzt sei, nämlich nach den Formeln: $\dot{Cu}_4\,\ddot{\dot{P}} + \dot{H}$ und $\dot{Cu}_4\,\ddot{\dot{P}} + 2\,\dot{H}$.

Der Libethenit von Tagilsk bestand nach meinen Versuchen aus: $(\dot{Cu}_4\,\ddot{\dot{P}} + \dot{H}) + (\dot{Cu}_4\,\ddot{\dot{P}} + 2\,\dot{H})$. Er stand also

Digitized by Google

gerade in der Mitte zwischen den beiden zu Libethen vorkommenden Verbindungen.

Das von v. Kobell untersuchte Olivenerz aus Cornwall bestand aus: $6\ (\dot{C}u_4\ \ddot{\dot{A}}s + \dot{H}) + (\dot{C}u_4\ \ddot{\dot{P}} + 2\ \dot{H})$.

Die von mir untersuchten zwei Varietäten von Olivenerz aus derselben Gegend bestanden übereinstimmend aus: $3\ (\dot{C}u_4\ \ddot{\dot{A}}s + \dot{H}) + (\dot{C}u_3\ \ddot{\dot{P}} + 2\ \dot{H})$.

Ich schliesse aus diesen Analysen, dass die Krystalle sowohl des Libethenits als auch des Olivenits aus wenigstens zwei Molecülen zusammengesetzt sein können, nämlich aus:

a. $\begin{cases} \alpha)\ \dot{C}u_4\ \ddot{\dot{P}} + \dot{H}, \\ \beta)\ \dot{C}u_4\ \ddot{\dot{A}}s + \dot{H}. \end{cases}$

b. $\dot{C}u_4\ \ddot{\dot{P}} + 2\,\dot{H}$.

Ausserdem geht aus den Resultaten meiner Analysen des Olivenits hervor, dass noch ein drittes heteromeres Molecül dieser Form $= \dot{C}a_3\ \ddot{\dot{P}} + 2\ \dot{H}$ zu existiren scheine. Doch muss man mit der definitiven Annahme desselben natürlich warten, bis dasselbe im isolirten Zustande aufgefunden sein wird.

3. Heteromerie der Silicate der Thonerde.

Die Silicate der Thonerde bilden eine sehr merkwürdige und verwickelte Mineral-Gruppe. Es giebt nämlich vier, in verschiedenen Formen krystallisirende Mineralspecies, deren stöchiometrische Constitution unter einander übereinstimmt, unter sich aber, d. h. in Bezug auf jede einzelne Form, abweicht. So sonderbar diese Definition auch klingen mag, so ist sie doch wörtlich wahr. Wir haben es hier mit trimerer Tetramorphie zu thun.

Die zu dieser Gruppe gehörenden Mineralien sind: Staurolith, Andalusit, Cyanit und Sillimanit.

Die Molecüle, aus denen diese in 4 verschiedenen Formen krystallisirenden Mineralien zusammengesetzt sind, haben folgende Constitution:

a. $\ddot{\dot{R}}_4\ \ddot{S}i_3$.

b. $\ddot{\dot{R}}\ \ddot{S}i$.

c. $\ddot{\dot{R}}_5\ \ddot{S}i_6$.

Digitized by Google

Ich werde die genannten Mineralien einzeln durchgehen und nachweisen, dass sie alle aus denselben Molecülen bestehen.

Staurolith.

Der Staurolith krystallisirt nach dem rhombischen Systeme. Verticales Prisma $M = 129^{o}\ 20'$. Querprisma $r = 70^{o}\ 32'$. Gerade Endfläche *P*. Längsfläche *o*. Theilbarkeit nach *o* und *M*.

Die Zusammensetzung der Staurolithe entspricht den Formeln: $\ddot{\mathrm{R}}_4\,\ddot{\mathrm{Si}}_3$; $\ddot{\mathrm{R}}_5\,\ddot{\mathrm{Si}}_6$ und $3\,(\ddot{\mathrm{R}}_4\,\ddot{\mathrm{Si}}_3) + (\ddot{\mathrm{R}}_5\,\ddot{\mathrm{Si}}_6)$, wobei $\ddot{\mathrm{R}}$ aus $\frac{3}{4}$ Thonerde und $\frac{1}{4}$ Eisenoxyd zusammengesezt ist.

Die Analysen, aus denen diese Annahmen hervorgehen, sind folgende:

a. Nach der Formel $\ddot{\mathrm{R}}_4\,\ddot{\mathrm{Si}}_3$ zusammengesetzte Staurolithe. Spec. Gew. 3,74.

		Berechnet	Jacobson St.Gotthardt.	Marignac St.Gotthardt.	Klaproth St.Gotthardt.
3 $\ddot{\mathrm{Si}}$	= 1154,4	29,03	29,13	28,47	27,00
4 $\ddot{\mathrm{R}}$ mit $\frac{3}{4}$ $\ddot{\mathrm{Al}}$	= 2116,2	53,22	52,01	53,34	52,25
4 $\ddot{\mathrm{R}}$ mit $\frac{1}{4}$ $\ddot{\mathrm{Fe}}$	= 705,4	17,75	17,58	17,41	18,50
	3976,0	100,00	$\dot{\mathrm{M}}$g 1,28	0,72	—
			100,00	$\dot{\mathrm{M}}$n 0,31	0,25
				100,25	98,00.

b. Nach der Formel $\ddot{\mathrm{R}}_5\,\ddot{\mathrm{Si}}_6$ zusammengesetzte Staurolithe. Spec. Gew. 3,52—3,58.

			Jacobson				Klaproth
			Bretagne.		Polewskoi, Ural.		St.Gotthardt.
		Berechnet.	a.	b.	a.	b.	
6 $\ddot{\mathrm{Si}}$	= 2308,8	39,56	39,19	40,35	38,68	38,33	37,50
5 $\ddot{\mathrm{R}}$ mit $\frac{3}{4}$ $\ddot{\mathrm{Al}}$	= 2645,2	45,32	44,87	44,22	47,43	45,97	41,00
5 $\ddot{\mathrm{R}}$ mit $\frac{1}{4}$ $\ddot{\mathrm{Fe}}$	= 881,7	15,12	15,09	15,77	15,06	14,60	18,25
	5835,7	100,00	$\dot{\mathrm{M}}$g 0,32	—	2,44	2,47	0,50
			$\dot{\mathrm{M}}$e 0,17	0,10			0,50
			99,64	100,44	103,61	101,37	97,75.

Digitized by Google

c. Nach der Formel $3\ (\ddot{R}_4\ \ddot{S}i_3) + (\ddot{R}_5\ \ddot{S}i_6)$ zusammengesetzte Staurolithe. Spec. Gew. 3,66—3,73.

			Jacobson von Airolo.			Vauquelin
		Berechnet.	a.	b.	c.	Bretagne.
15 $\ddot{S}i$	= 5772,0	32,49	33,45	32,99	32,07	33,00
17 $\ddot{R}$ mit $\frac{3}{4}$ $\ddot{A}l$	= 8993,9	50,63	47,23	47,92	—	44,00
$\frac{1}{4}$ $\ddot{F}e$	= 2997,9	16,88	16,65	16,65	—	13,00
	17763,8	100,00	$\dot{M}g$ 1,99	1,66	—	3,84
			99,18	99,22		$\dot{M}n$ 1,00
						94,84.

Andalusit und Chiastolith.

Diese beiden Mineralien sind bekanntlich identisch. Krystall-System rhombisch. Verticales Prisma $M = 91^o\ 33'$. In der Endigung vorherrschend die gerade Endfläche *P*. Untergeordnet das Längsprisma $l = 109^o\ 18'$ und das Querprisma $n = 108^o\ 0'$. Theilbarkeit nach *M*.

Die Zusammensetzung des Andalusits wird durch die Formeln:

a. $3\ (\ddot{A}l_4\ \ddot{S}i_3) + (\ddot{A}l_5\ \ddot{S}i_6)$,
b. $\ddot{A}l\ \ddot{S}i$ oder $(\ddot{A}l_4\ \ddot{S}i_3) + (\ddot{A}l_5\ \ddot{S}i_6)$,
c. $(\ddot{A}l_4\ \ddot{S}i_3) + 3\ (\ddot{A}l_5\ \ddot{S}i_6)$

repräsentirt.

a. Andalusit nach der Formel $3\ (\ddot{A}l_4\ \ddot{S}i_3) + (\ddot{A}l_5\ \ddot{S}i_6)$.

		Berechnet.	Andalusit von Lisens, Brandes.
15 $\ddot{S}i$	= 5772,0	34,50	34,000
17 $\ddot{A}l$	= 10919,1	65,50	55,750
	16691,1	100,00	$\ddot{F}e$ 3,375
			$\ddot{M}n$ 0,625
			$\dot{K}$ 2,000
			$\dot{C}u$ 2,125
			$\dot{M}g$ 0,375
			$\dot{H}$ 1,000
			99,250.

Digitized by Google

b. Andalusit nach der Formel $\ddot{Al}\ \ddot{Si}$.

	Berechnet.	Bucholz A. v. Herzogau.	Svanberg A. v. Fahlun.	Kersten A. aus dem Triebischthale.
$\ddot{Si}$ = 384,87	37,48	36,5	37,65	37,51
$\ddot{Al}$ = 642,33	62,52	60,5	59,87	60,01
1027,20	100,00	$\ddot{Fe}$ 4,0	$\ddot{Fe}$ 1,87	$\ddot{Fe}$ 1,49
		101,0	$\dot{Ca}$ 0,58	$\dot{Ca}$ 0,48
			$\dot{Mg}$ 0,38	$\dot{Mg}$ 0,46
			100,35	99,95.

c. Andalusit nach der Formel $(\ddot{Al}_4\ \ddot{Si}_3) + 3\ (\ddot{Al}_5\ \ddot{Si}_6)$.

	Berechnet.	Bunsen Chiastolith von Lancaster.	Bunsen Andalusit von Lisens.	A. Erdmann Andalusit von Lisens.
21 $\ddot{Si}$ = 8080,8	39,82	39,09	40,17	39,99
19 $\ddot{Al}$ = 12208,7	60,18	58,56	58,62	58,60
20289,5	100,00	$\ddot{Mn}$ 0,53	0,31	$\ddot{Fe}$ 0,72
		$\dot{Ca}$ 0,21	0,28	$\ddot{Mn}$ 0,83
		flücht. Stoff 0,99	99,58	100,14
		99,38.		

Cyanit.

Krystall-System triklinoëdrisch. Vorwaltende Flächen bilden die verticalen Prismen *M* und *T* und die schiefe Endfläche *P*. Untergeordneter finden sich das Querprisma *i* und das Längsprisma *k*. Neigungen der Winkel nach Phillips: $M : T = 106^{\circ}\ 15'$; $M : i = 145^{\circ}\ 16'$; $T : k = 122^{\circ}\ 20'$; $P : M = 100^{\circ}\ 50'$; $P : T = 93^{\circ}\ 15'$. Theilbarkeit nach *M*, *T* und *P*.

Die Zusammensetzung der Cyanite entspricht ganz den Formeln der Staurolithe und Andalusite. Wie bei diesen Mineralien finden sich folgende Proportionen:

a. $\ddot{Al}_4\ \ddot{Si}_3$,
b. $3\ (\ddot{Al}_4\ \ddot{Si}_3) + (\ddot{Al}_5\ \ddot{Si}_6)$,
c. $\ddot{Al}\ \ddot{Si}$ oder $(\ddot{Al}_4\ \ddot{Si}_3) + (\ddot{Al}_5\ \ddot{Si}_6)$,
d. $\ddot{Al}_5\ \ddot{Si}_6$.

Digitized by Google

a. Cyanit nach der Formel $\ddot{Al}_4\ \ddot{Si}_3$.

	Berechnet.	Beudant Cyanit aus dem Zillerthale.
3 $\ddot{Si}$ = 1154,4	31,00	31,6
4 $\ddot{Al}$ = 2569,2	69,00	67,8
3723,6	100,00	$\dot{Ca}$ 0,2
		$\dot{K}$ 0,2
		99,8.

b. Cyanit nach der Formel 3 $(\ddot{Al}_4\ \ddot{Si}_3) + (\ddot{Al}_5\ \ddot{Si}_6)$.

	Berechnet.	Arfvedson Cyanit vom St. Gotthardt.	A. Erdmann Cyanit von Rözaas.
15 $\ddot{Si}$ = 5772,0	34,5	34,33	34,40
17 $\ddot{Al}$ = 10919,1	65,5	64,89	61,86
16691,1	100,0	99,22	$\ddot{Fe}$ 0,52
			$\dot{Ca}$ 0,19
			96,97.

c. Cyanit nach der Formel $\ddot{Al}\ \ddot{Si}$.

	Berechnet.	Rosales St. Gotthardt.	Marignac St. Gotthardt.	Arfvedson St. Gotthardt.	Jacobson Tyrol, Greiner.	A. Erdmann Tyrol, Greiner.
$\ddot{Si}$ = 384,87	37,48	36,67	36,60	36,90	37,30	37,36
$\ddot{Al}$ = 642,33	62,52	63,11	62,66	64,70	62,60	62,09
1027,20	100,00	$\ddot{Fe}$ 1,19	0,84	—	1,08	0,71
		100,97	100,10	101,60	100,98	100,16.

d. Cyanit nach der Formel $\ddot{Al}_5\ \ddot{Si}_6$.

	Berechnet.	Vanuxem Gotthardt.	Vanuxem Massachusets.	Klaproth Airolo.
6 $\ddot{Si}$ = 2308,8	41,80	42,0	42,56	43,0
5 $\ddot{Al}$ = 3211,5	58,20	57,5	57,00	55,0
5520,3	100,00	99,5	99,56	$\ddot{Fe}$ 0,5
				98,5.

Auch ich erhielt bei einigen Proben, die ich mit Cyanit anstellte, gegen 42 % Kieselerde. Nämlich aus Cyanit von Pontivy in der Bretagne 42,8 % und aus Cyanit vom Greiner in Tyrol 41,40 % Kieselerde. Beide Proben waren also nach der Formel $\ddot{Al}_5\ \ddot{Si}_6$ zusammengesetzt.

Digitized by Google

Sillimanit.

Der Sillimanit findet sich auf einem Quarzgange im Gneiss zu Saybrook in Connecticut. Nach Bowen ist der Sillimanit monoklinoëdrisch und soll bestehen aus einem verticalen Prisma $= 106\frac{1}{2}^{o}$ und einer zu der Querfläche unter 113° geneigten Schiefendfläche. Nach Dana dagegen ist er triklinoëdrisch: $\infty P' : \infty P' = 98^{o}$; $P' : \infty P' = 105^{o}$.

Der Sillimanit hat ganz die Zusammensetzung des Cyanits und Andalusits und kommt, wie diese Mineralien gewöhnlich in der Verbindung $(\ddot{Al}_5\ \ddot{Si}_6) + (\ddot{Al}_4\ \ddot{Si}_3) = \ddot{Al}\ \ddot{Si}$ vor. Doch findet er sich auch als $\ddot{Al}_5\ \ddot{Si}_6$.

Die bekannt gewordenen Analysen sind folgende:

a. Sillimanit nach der Formel $\ddot{Al}\ \ddot{Si}$.

	Berechnet.	Norton.	Connel.	Staaf.
$\ddot{Si} = 384,87$	37,48	37,70	36,75	37,36
$\ddot{Al} = 642,33$	62,52	62,75	58,95	58,62
1027,20	100,00	$\ddot{Fe}$ 2,28	0,99	2,17
		102,73	96,69	$\dot{Mg}$ 0,39
				$\dot{H}$ 0,43
				98,97.

b. Sillimanit nach der Formel $\ddot{Al}_5\ \ddot{Si}_6$.

	Berechnet.	Bowen. a.	Bowen. b.
$6\ \ddot{Si} = 2308,8$	41,80	42,666	43,00
$5\ \ddot{Al} = 3211,5$	58,20	54,111	54,21
5520,3	100,00	$\ddot{Fe}$ 1,999	2,00
		98,776	99,21.

Zu den Thonsilicaten gehören noch:

Xenolith $= \ddot{Al}_2\ \ddot{Si}_3$.

Bucholzit, Fibrolith $= \ddot{Al}_2\ \ddot{Si}_3$; auch $= \ddot{Al}_5\ \ddot{Si}_6$.

Bamlith $= 2\ (\ddot{Al}\ \ddot{Si}_3) + (\ddot{Al}_2\ \ddot{Si}_3)$?

Ueber die heteromeren Beziehungen dieser Mineralien zu der vorher abgehandelten Mineral-Gruppe lässt sich vor der Hand nichts Sicheres sagen, da sie bis jetzt noch nicht in deutlichen Krystallen vorgekommen sind. Sie bilden gewöhnlich feinsteng-

Digitized by Google

lige oder faserige Aggregate und radialfaserige Massen. Wenn es sich jedoch bestätigen sollte, dass, wie es den Anschein hat, der Xenolith die Form des Andalusits besitze, so würde das Molecül $\ddot{Al}_5\ \ddot{Si}_6$ in die einfacheren Molecüle: $3\ (\ddot{Al}\ \ddot{Si}) + (\ddot{Al}_2\ \ddot{Si}_3)$ zerlegt werden können und dadurch die stöchiometrische Constitution der Thonsilicate sehr vereinfacht werden. Sie beständen dann alle, ohne Ausnahme, aus den Molecülen: $\ddot{Al}\ \ddot{Si}$, $\ddot{Al}_2\ \ddot{Si}_3$ und $\ddot{Al}_4\ \ddot{Si}_3$. Die so mannigfaltige Zusammensetzung der Thonsilicate wäre eine Folge der Heteromerie und ihre so verschiedenartige Form eine Folge der Polymorphie dieser Molecüle. Wenn man nun berücksichtigt, dass sich auch Heteromerie zwischen verschieden zusammengesetzten Molecülen mit der Basis $\dot{R}$ vorfindet, wie z. B. schon Heteromerie zwischen $\dot{Mg}\ \ddot{Si}$ und $\dot{Mg}_2\ \ddot{Si}$ und zwischen $\dot{R}_8\ \ddot{Si}_9$ und $\dot{R}\ \ddot{Si}$ nachgewiesen werden kann; so begreift man wie Doppelsalze aus $\dot{R}_x\ \ddot{Si}_9 + \ddot{Al}_m\ \ddot{Si}_n$, bei gleicher Form, nach den verschiedenartigsten Proportionen zusammengesetzt sein können. Die so verschiedene Zusammensetzung der Cordierite, der Epidote, der Turmaline, der Albite und der Scapolithe wird dann nicht mehr räthselhaft erscheinen.

4. Heteromerie der Hornblende.

Die Hornblende krystallisirt nach dem monoklinoëdrischen Systeme. Die vorwaltenden Flächen sind das verticale Prisma $M = 124^o\ 30'$ und die Längsfläche x. In der Endigung ist das schiefe Prisma $r = 148^o\ 30'$ vorwaltend. Spaltbarkeit sehr vollkommen nach M.

Die Mischung der thonerdefreien Hornblende entspricht der Formel $\dot{R}_8\ \ddot{Si}_9 = 6\ (\dot{R}\ \ddot{Si}) + (\dot{R}_2\ \ddot{Si}_3)$. Diese Sättigungs-Stufe mag auf den ersten Blick wenig Empfehlendes haben. Sie findet sich aber nicht allein bei den Silicaten, sondern auch bei den Carbonaten. Ich habe schon vor langer Zeit darauf aufmerksam gemacht, dass die russische Pottasche grösstentheils aus $\dot{K}_8\ \ddot{C}_9$ bestehe. Dieselbe Sättigungs-Stufe haben Verbindungen, die durch Glühen von doppelt-kohlensaurem Kali oder Natron in Platintiegeln über der Lampe erhalten werden. Hierbei entstehen keineswegs einfach-kohlensaures Kali oder Natron, sondern

Digitized by Google

$\frac{2}{3}$ Carbonate; mithin Verbindungen, die sich zu den einfachen Carbonaten wie Hornblende zu Augit verhalten. Wir haben hier also eine neue Analogie zwischen Kieselsäure und Kohlensäure.

Ausserdem steht die Zusammensetzung der Hornblende nach der Formel $\dot{R}_8 \ddot{Si}_9$ auch in innigem Zusammenhange mit ihren geognostischen Verhältnissen, nämlich mit ihrer Verwandtschaft zu Quarz, Feldspath und Albit. Doch hören wir, was einer der gründlichsten Kenner der Mischungen der Gebirgs-Gesteine, nämlich G. Rose, über diesen Gegenstand sagt *):

„Die Hornblende findet sich in Gebirgs-Gesteinen, die Quarz oder freie Kieselsäure, wenn auch nur als zufälligen Gemengtheil, enthalten, und sie ist darin meistentheils mit Mineralien verbunden, die gesättigte Verbindungen der Kieselsäure sind, wie Feldspath und Albit. Der Augit kommt nie in Gebirgsarten vor, die Quarz enthalten, und findet sich in der Regel mit Mineralien zusammen, die nicht gesättigte Verbindungen der Kieselsäure sind, wie Labrador, Olivin und Leucit. Man kann sogar fast die sämmtlichen massigen Gebirgsarten, je nachdem sie Hornblende oder Augit enthalten oder enthalten können, in zwei Classen theilen, zu deren einer Granit, Syenit, Diorit, rother Porphyr und Dioritporphyr, zu der andern der Hypersthenfels, Gabbro, Dolerit, Nephelinfels, Augitporphyr und Leucitophyr gehört."

Um eine klare Einsicht in diese merkwürdigen Verhältnisse zu gewinnen, ist es nöthig, einen Blick auf die stöchiometrische Constitution der Mineralien zu werfen, die hierbei in Betracht kommen. In nachstehendem Verzeichnisse finden sie sich nach $\ddot{Si}$ und $\ddot{Si}$ berechnet.

	Nach $\ddot{Si}$.	Nach $\ddot{Si}$.
Augit	$\dot{R}_3 \ddot{Si}_2$.	$\dot{R} \ddot{Si}$.
Hornblende	$\dot{R}_4 \ddot{Si}_3$.	$\dot{R}_8 \ddot{Si}_9$.
Olivin	$\left.\begin{matrix}\dot{Mg}_3 \\ \dot{Fe}_3\end{matrix}\right\} \ddot{Si}$.	$\left.\begin{matrix}\dot{Mg}_2 \\ \dot{Fe}_2\end{matrix}\right\} \ddot{Si}$.
Kalifeldspath	$\dot{K} \ddot{Si} + \ddot{Al} \ddot{Si}_3$.	$\dot{K} \ddot{Si}_3 + \ddot{Al} \ddot{Si}_3$.
Ryakolith	$\dot{R} \ddot{Si} + \ddot{Al} \ddot{Si}$.	$\dot{R} \ddot{Si} + \ddot{Al} \ddot{Si}_2$.

*) Reise nach dem Ural, II, 364.

	Nach $\ddot{S}i$.	Nach $\dot{S}i$.
Leucit	$\dot{K}_3\ \ddot{S}i_2 + 3\ \ddot{A}l\ \ddot{S}i_2$.	$\dot{K}\ \dot{S}i + \ddot{A}l\ \dot{S}i_3$.
Albit	$\dot{N}a\ \ddot{S}i + \ddot{A}l\ \ddot{S}i_3$.	$\dot{N}a\ \dot{S}i_3 + \ddot{A}l\ \dot{S}i_3$.
Oligoklas	$\dot{R}\ \ddot{S}i + \ddot{A}l\ \ddot{S}i_2$.	$\dot{R}_2\ \dot{S}i_3 + 2\ \ddot{A}l\ \dot{S}i_3$.
Anorthit	$\dot{C}a_3\ \ddot{S}i + 3\ \ddot{A}l\ \ddot{S}i$.	$\dot{C}a\ \dot{S}i + \ddot{A}l\ \dot{S}i$.
Labrador	$\dot{R}\ \ddot{S}i + \ddot{A}l\ \ddot{S}i$.	$\dot{R}\ \dot{S}i + \ddot{A}l\ \dot{S}i_2$.
Andesin	$\dot{R}_3\ \ddot{S}i_2 + \ddot{A}l\ \ddot{S}i_2$.	$\dot{R}\ \dot{S}i + \ddot{A}l\ \dot{S}i_3$.

G. Rose's eben mitgetheilte Bemerkungen erklären sich nun folgendermaassen:

1) „Hornblende findet sich in Gebirgs-Gesteinen, die Quarz oder Feldspathe mit Ueberschuss an Kieselsäure enthalten." — Der Grund der Wechselbeziehungen dieser Gesteine würde sich nicht einsehen lassen, wenn man die Zusammensetzung der Hornblende $= \dot{R}_4\ \dot{S}i_3$ annimmt; denn man würde nicht begreifen, weshalb sich ein basisches Salz aus einer Masse mit Ueberschuss an Säure ausscheidet. Nimmt man aber in der Kieselsäure nur 2 Atome Sauerstoff an und betrachtet man in Folge davon die Hornblende als ein saures Salz $= \dot{R}_8\ \dot{S}i_9$, so wird die Beziehung der Hornblende zum Quarz und zu den Feldspathen mit überschüssiger Kieselsäure sogleich klar, denn diese Gesteine mussten natürlich bewirken, dass auch die Hornblende mit Kieselsäure übersättigt wurde.

2) „Augit kommt nie in Gesteinen vor, die Quarz enthalten." Auch dieser Umstand folgt ganz natürlich aus der Zusammensetzung des Augits $= \dot{R}\ \dot{S}i$. Dieser Sättigungsgrad hat nämlich grosse Neigung, sich in $\dot{R}_8\ \dot{S}i_9$ umzuwandeln. Wo also Augit mit freier Kieselerde in Wechselwirkung kommt, nimmt er mehr Kieselsäure auf und verwandelt sich dadurch in Hornblende. Augit kann sich also niemals mit Quarz zusammen vorfinden. Diese Neigung des Augits, in Hornblende überzugehen, ist sogar so gross, dass sich Augite nur selten mit den sauren Feldspathen, dem Orthoklas und Albit zusammenfinden werden, da er diesen sauren Salzen einen Theil ihrer überschüssigen Kieselerde entziehen und sich dabei in Hornblende, die Feldspathe aber in Labrador, Leucit, Nephelin oder Anorthit umbilden wird. Diese Verhältnisse wären schwer einzusehen, wenn man Augit und

Digitized by Google

Hornblende nach den Proportionen $\dot{R}_3 \ddot{S}i_2$ und $\dot{R}_4 \ddot{S}i_3$ zusammengesetzt und die Feldspathe nicht als saure, sondern als neutrale Salze betrachtete. Denn warum sollten $\dot{R}_3 \ddot{S}i_2$ nicht eben so gut neben $\dot{K} \ddot{S}i + \ddot{Al} \ddot{S}i_3$ bestehen können als $\dot{R}_4 \ddot{S}i_3$? Schreibt man aber die Formeln der sauren Feldspathe, also des Orthoklases und Albits, $= \dot{R} \ddot{S}i_3 + \ddot{Al} \ddot{S}i_3$, so sieht man sogleich ein, dass eine solche Verbindung 2 At. Kieselsäure nur sehr locker gebunden enthalten kann, und dass sie durch Augit, eine Substanz, die so grosse Neigung hat, mehr Kieselerde aufzunehmen, zerlegt werden wird.

3) „Augit und Hornblende kommen nur sehr selten und immer unter besonderen Umständen zusammen vor."

Auch der Grund dieser Beobachtung lässt sich nicht einsehen, wenn man in der Kieselerde 3 Atome Sauerstoff annimmt; denn warum sollten sich nicht zwei basische Salze $= \dot{R}_4 \ddot{S}i_3$ und $\dot{R}_3 \ddot{S}i_2$ zusammen vorfinden können, zumal wenn man bedenkt, dass sogar die freie Kieselsäure der Gesteine die Hornblende nicht einmal zu einem neutralen Salze machen konnte?

Diese Verhältnisse gestalten sich aber sogleich anders, wenn man den Augit als $\dot{R} \ddot{S}i$ und die Hornblende als $\dot{R}_8 \ddot{S}i_9$ betrachtet. Denn jetzt sieht man ein, wie diese Sättigungsstufen dem Sättigungs-Grade der Gebirgs-Gesteine entsprechen. Diese werden nämlich entweder als saure Gesteine mit Quarz, oder als neutrale, oder als basische Gesteine betrachtet werden müssen.

Saure Gesteine, also Gesteine mit Quarz, werden, wie wir oben sahen, nie Augit enthalten können. Basische Gesteine, mit Labrador, Olivin etc., werden selten Hornblende enthalten, weil ihr der Ueberschuss an Kieselsäure von den basischen Verbindungen entzogen und sie dabei in Augit umgewandelt werden würde. Nur in den Fällen, wo die Mischung der Gebirgs-Gesteine der Neutralität sehr nahe steht, würden Augit und Hornblende zusammen vorkommen.

Das Vorkommen von Hornblende und Augit in plutonischen und vulcanischen Gesteinen bietet also ein sehr charakteristisches und empfindliches Merkmal des Grades der Sättigung dieser Massen. Mit Hornblende kann Quarz, Orthoklas, Albit und

Digitized by Google

Oligoklas zusammen vorkommen. Verschwindet die Hornblende und tritt Augit auf, so wird auch der Quarz verschwunden sein und sogar die sauren Doppelsalze werden den neutralen oder basischen Platz machen. Mit dem Auftreten des Augits wird also gewöhnlich auch ein Verschwinden des Orthoklases, Albits und Oligoklases und eine Umwandlung derselben zu Labrador, Leucit, Anorthit, Nephelin etc. verbunden sein. Ich wiederhole, dass das Vorkommen von Augit oder Hornblende als Gemengtheil der Gebirgs-Gesteine zugleich als ein sicheres Merkmal ihres sauren oder basischen Charakters betrachtet werden kann.

Dass aber diese Verhältnisse erst ihre Erklärung finden, wenn man in der Kieselsäure 2 Atome Sauerstoff annimmt, diess ist ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Annahme, dass die Kieselsäure blos 2 At. Sauerstoff enthalte.

Ausser der nach der Formel $\dot{R}_8\,\ddot{S}i_9$ zusammengesetzten Hornblende finden sich aber auch noch Mineralien, die dieselbe Form wie die Hornblende haben, die aber in Betreff ihrer Zusammensetzung und stöchiometrischen Constitution bedeutend von obiger Formel abweichen.

Es sind diess die thonerdehaltigen Hornblenden. Man kann ihre Grundmischung durch die Formeln:

a) $\dot{R}_5\,\ddot{S}i_6 + \dot{R}\,\ddot{\ddot{A}}l$

b) $5\,\dot{R}\,\ddot{S}i + \dot{R}\,\ddot{\ddot{A}}l$

ausdrücken. Ihre heteromeren Verbindungen dagegen haben die Formeln:

a) $(\dot{R}_5\,\ddot{S}i_6 + \dot{R}\,\ddot{\ddot{A}}l) + (5\,\dot{R}\,\ddot{S}i + \dot{R}\,\ddot{\ddot{A}}l)$,

b) $(\dot{R}_8\,\ddot{S}i_9) + 2\,(5\,\dot{R}\,\ddot{S}i + \dot{R}\,\ddot{\ddot{A}}l)$,

c) $2\,(\dot{R}_8\,\ddot{S}i_9) + (5\,\dot{R}\,\ddot{S}i + \dot{R}\,\ddot{\ddot{A}}l)$.

Das Auffallende bei diesen Erscheinungen wäre nur, dass Körper von so abweichender Zusammensetzung, wie: $\dot{R}_8\,\ddot{S}i_9$ und $5\,\dot{R}\,\ddot{S}i + \dot{R}\,\ddot{\ddot{A}}l$, dieselbe Form besitzen können. Der Grund davon ist allerdings nicht klar einzusehen, aber es genügt vor der Hand, dass das Factum besteht und dass es nicht allein steht. Wir haben an der gleichen Form von titansaurem Eisenoxydul und Eisenoxyd, von Natronsalpeter und Kalkspath, von

Digitized by Google

Achmit und Augit analoge Erscheinungen. Die Heteromerie lässt sich auch gar nicht darauf ein, den Grund der gleichen Form normaler und heteromerer Molecüle zu erklären. Sie nimmt diese Erscheinung als Factum an und lehrt blos, dass diese verschieden zusammengesetzten Molecüle sich, wenn sie Attraction zu einander haben, wegen ihrer gleichen Form zu Krystallen von entsprechender Form vereinigen können.

Ich halte also alle Arten von Hornblende bestehend oder zusammengesetzt aus den normalen und heteromeren Molecülen:

a) $\dot{R}_8\ \ddot{S}i_9$,

b) $\dot{R}_5\ \ddot{S}i_6 + \dot{R}\ \ddot{A}l$,

c) $5\ \dot{R}\ \ddot{S}i + \dot{R}\ \ddot{A}l$.

Die Berechnung der Mischung der Hornblenden nach diesen Molecülen giebt, bei der Annahme, dass $\dot{R}$ aus Kalk, Magnesia und Eisenoxydul gemengt sei und ein Aequivalent von 320,8 besitze, folgende Resultate:

a) Nach der Formel $\dot{R}_8\ \ddot{S}i_9$ zusammengesetzte Hornblenden:

		Bonsdorff Tremolith Fahlun.	Beudant Tremolith Cziklowa.
9 $\ddot{S}i$ = 3463,2	60,62	60,10	59,5
2 $\dot{C}a$ = 700,0	12,25	12,73	12,3
6 $\dot{M}g$ = 1550,1	27,13	24,31	26,8
5713,3	100,00	$\dot{F}e$ 1,00	— —
		$\dot{M}n$ 0,47	— —
		$\ddot{A}l$ 0,42	1,4
		$\dot{F}l$ 0,13	— —
		$\dot{H}$ 0,15	— —
		99,31	100,0.

b) Nach der Formel $\dot{R}_5\ \ddot{S}i_6 + \dot{R}\ \ddot{A}l$ zusammengesetzte Hornblenden oder Thonblenden:

		Bonsdorff
	Berechnet.	Grammatit von Åker.
6 $\ddot{S}i$ = 2308,8	47,26	47,21
1 $\ddot{A}l$ = 642,3	13,14	13,94
6 $\dot{R}$ = 1924,9	39,60	37,44
4876,0	100,00	$\dot{F}l$ 0,90
		$\dot{H}$ 0,44
		99,93.

Digitized by Google

c) Nach der Formel $5\,\dot{R}\,\ddot{S}i + \dot{R}\,\ddot{\ddot{A}}l$ zusammengesetzte Hornblenden oder basaltische Hornblenden:

		Berechnet.	Bonsdorff Vogelsberg, Wetterau.	Hisinger Pargas.
5 $\ddot{S}i$	= 1924,8	42,84	42,24	41,50
1 $\ddot{\ddot{A}}l$	= 642,3	14,29	13,92	15,75
6 $\dot{R}$	= 1924,9	42,87	40,90	41,49
	4492,0	100,00	97,06	$\dot{H}$ 0,50
				99,24.

d) Nach der Formel $(5\,\dot{R}\,\ddot{S}i + \dot{R}\,\ddot{\ddot{A}}l) + (\dot{R}_5\,\ddot{S}i_6 + \dot{R}\,\ddot{\ddot{A}}l)$ zusammengesetzte Hornblenden:

		Berechnet.	Bonsdorff Pargas.	Hisinger Lindo in Westmannland.
11 $\ddot{S}i$	= 4233,6	45,19	45,69	45,376
2 $\ddot{\ddot{A}}l$	= 1284,6	13,71	12,18	13,818
12 $\dot{R}$	= 3849,8	41,10	40,16	39,496
	9368,0	100,00	$\ddot{F}l$ 1,50	$\dot{H}$ 0,226
			99,53	98,916.

e) Nach der Formel $(\dot{R}_8\,\ddot{S}i_9) + 2\,(5\,\dot{R}\,\ddot{S}i + \dot{R}\,\ddot{\ddot{A}}l)$ zusammengesetzte Hornblenden:

		Berechnet.	Kudernatsch Kienrudgrube Kongsberg.	Hisinger Slättmyran bei Fahlun.	Bonsdorff Nordmark.
19 $\ddot{S}i$	= 7312,8	49,75	49,07	47,622	48,83
2 $\ddot{\ddot{A}}l$	= 1284,6	8,73	9,24	7,378	7,48
20 $\dot{R}$	= 6099,9	41,52	40,39	43,605	43,67
	14697,3	100,00	98,70	98,605	$\ddot{F}l$ 0,41
					$\dot{H}$ 0,50
					100,89.

5. Heteromerie der Augite.

Die Formel des thonerdefreien Augits ist $\dot{R}\,\ddot{S}i$. Es giebt aber auch Augite, die, eben so wie die Hornblenden, Thonerde enthalten. Ausserdem existirt ein Mineral, welches die Form des Augits besitzt, dessen Zusammensetzung aber bedeutend von der Mischung der Augite abweicht, nämlich Achmit $= (2\,\dot{N}a\,\ddot{S}i + \ddot{F}e_2\,\ddot{S}i_3)$. Uebrigens sind bis jetzt noch keine Heteromerien

Digitized by Google

bekannt worden, die als Verbindungen von Achmit und Augit betrachtet werden könnten; wir werden es deshalb auch hier blos mit den thonerdehaltigen Augiten zu thun haben.

Es ist gar keinem Zweifel unterworfen, dass die Zusammensetzung der thonerdehaltigen Augite als Verbindungen von Thonblende und basaltischer Hornblende mit Augit betrachtet werden könne. Da sich aber bei solchen Verbindungen die Form des Augits nicht ändert, so deutet diess darauf hin, dass Augit und Hornblende dieselbe Grundform besitzen dürften, und dass daher der Thonerde-Gehalt der Augite eine Folge der Heteromerie zwischen Augit und den thonerdehaltigen Hornblenden sei. Wir haben daher vor Allem zu untersuchen, ob die Form von Augit und Hornblende aus einer und derselben Grundform abgeleitet werden könne. Ich beziehe mich auch in dieser Hinsicht auf G. Rose und wiederhole hier nur, was derselbe bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über den Uralit in dieser Beziehung geäussert hat.

Betrachtet man die Form der Hornblende und des Augits, so genügt es, hierzu die Krystalle dieser Gattungen in ihren einfachsten Combinationen, wie sie in den Laven, dem Basalte und den verschiedenen Porphyren eingewachsen vorkommen, zu berücksichtigen. Nach den Haüy'schen Winkelbestimmungen, die bei diesen Mineralien von den neueren Messungen nicht sehr abweichen, betragen die Neigungen

bei der Hornblende:		bei dem Augite:	
von $M : M$	$= 124^{\circ}\ 34'$	von $M : M$	$= 87^{\circ}\ 42'$
„ $M : x$	$= 117^{\circ}\ 43'$	„ $M : l$	$= 136^{\circ}\ 9'$
		„ $M : r$	$= 133^{\circ}\ 51'$
„ $P : \frac{M}{M}$	$= 104^{\circ}\ 57'$	„ $\frac{s}{s} : r$	$= 106^{\circ}\ 6'$
„ $\frac{r}{r} : \frac{M}{M}$	$= 104^{\circ}\ 57'$		
„ $r : r$	$= 149^{\circ}\ 38'$		
„ $x : x$	$= 123^{\circ}\ 4'$	„ $s : s$	$= 120^{\circ}$.

Untersucht man diese Winkel näher, so sieht man, dass einige derselben sich sehr nahe kommen, andere, die verschiedener sind, doch in bestimmter Beziehung zu einander stehen. Die schiefe Endfläche P der Hornblende ist gegen die vordere Seitenkante, auf welcher sie gerade aufgesetzt ist, unter einem

Digitized by Google

Winkel von 104° 57′ geneigt, der nicht viel von dem Winkel von 106° 6′ verschieden ist, unter welchem die schiefe Endfläche des Augits (die Abstumpfungsfläche der Kante $\frac{s}{s}$) auf der Abstumpfungsfläche r der vorderen Seitenkante aufgesetzt sein würde. Eben so weisen auch die Winkel der Flächen aus der Diagonalzone der schiefen Endflächen gegen einander, der Flächen z bei der Hornblende und der Flächen s bei dem Augite, d. i. die Winkel 123° 4′ und 120° nicht viel von einander ab. Der Winkel der verticalen Prismen der Hornblende und des Augits sind zwar an und für sich sehr verschieden, aber sie kommen mit denen anderer Prismen sehr überein, die zu den vorkommenden in sehr nahen Verhältnissen stehen; denn bezeichnet man z. B. das rhombische Prisma des Augits mit dem Winkel von 87° 82′ mit $(a : b : \infty c)$ und berechnet darnach den Winkel eines Prisma $(a : 2b : \infty c)$, so ergiebt sich für dieses ein Winkel von 124° 48′, der also dem Winkel des verticalen Prisma der Hornblende = 124° 34′ sehr nahe kommt.

Die Unterschiede in den Winkeln zwischen Hornblende und Augit sind also nach den Hauy'schen Winkelbestimmungen nicht abweichender, als sie häufig bei isomorphen Species, wofür man bei der Aehnlichkeit der Winkel die Hornblende und den Augit halten könnte, vorkommen. Nach den neueren, mit dem Reflexions-Goniometer angestellten Messungen verringern sich aber diese Unterschiede noch mehr und fallen oft ganz weg. So beträgt nach Mitscherlich bei der Hornblende die Neigung der Seitenflächen gegen einander 124° 31′, nach Kupffer bei dem Augite 87° 6′; aber 2 Tang. $\frac{87° 6'}{2}$ = Tang. $\frac{124° 30' 50''}{2}$. Ferner beträgt nach Kupffer beim Augit die Neigung der Flächen s gegen einander 120° 57′ und nach Nordenskiöld bei der Hornblende von Pargas die Neigung der Flächen r gegen einander 148° 26½′, nach meinen Messungen bei der Hornblende vom Vesuv 148° 25′; aber: 2 Tang. $\frac{120° 57'}{2}$ = Tang. $\frac{148° 22' 42''}{2}$.

Die Formen von Augit und Hornblende können also auf Grundformen zurückgeführt werden, die von einander nicht mehr

Digitized by Google

abweichen, als es so oft bei Isomorphie stattfindet. Auffallend und charakteristisch für die ächten Species beider Gattungen bleibt es aber, dass bei der Hornblende stets das Prisma $(a : 2\,b : \infty\,c) = 124^{\circ}\,31'$, bei dem Augite dagegen stets das Prisma $(a : b : \infty\,c) = 87^{\circ}\,82'$ vorwaltet und dass auch die Richtung der Hauptspaltungs-Flächen beider Mineralien stets den Winkeln dieser Prismen entspricht. Nur beim Uralit findet der merkwürdige Umstand statt, dass bei einem äusseren Winkel von $87^{\circ}\,82'$ die Richtung der Spaltungsflächen einem Winkel von $124\frac{1}{2}^{\circ}$ entspricht. Der Uralit ist also ein Mineral von der äusseren Form des Augits und der Structur der Hornblende und steht mithin in krystallographischer Hinsicht gerade in der Mitte zwischen Augit und Hornblende. Dasselbe findet auch rücksichtlich der Mischung nicht allein beim Uralit, sondern bei allen thonerdehaltigen Augiten statt. Die Mischung der Augite wird nämlich repräsentirt durch die Molecüle:

a) $\dot{R}\,\ddot{S}i =$ Augit,
b) $5\,\dot{R}\,\ddot{S}i + \dot{R}\,\ddot{A}l =$ basaltische Hornblende,
c) $\dot{R}_5\,\ddot{S}i_6 + \dot{R}\,\ddot{A}l =$ Thonblende

und durch die Verbindungen dieser Molecüle zu:

$(5\,\dot{R}\,\ddot{S}i + \dot{R}\,\ddot{A}l) + x\,(\dot{R}\,\ddot{S}i)$ und
$(\dot{R}_5\,\ddot{S}i_6 + \dot{R}\,\ddot{A}l) + x\,(\dot{R}\,\ddot{S}i)$.

Die Berechnung der Mischung der Augite nach diesen Formeln giebt folgende Resultate:

a) Augit nach der Formel $\dot{R}\,\ddot{S}i$.

$\alpha.\ \dot{R} = (\frac{1}{2}\,\dot{C}a + \frac{1}{2}\,\dot{M}g)$.

	Berechnet.	H. Rose Weisser Diopsid Orrijerfoi Finnland.	H. Rose Gelblicher Malakolith Langbanshytta.
$\ddot{S}i = 384{,}80$	55,85	54,64	55,32
$\frac{1}{2}\,\dot{C}a = 175{,}00$	25,40	24,94	23,01
$\frac{1}{2}\,\dot{M}g = 129{,}15$	18,75	18,00	16,99
$688{,}95$	100,00	$\dot{F}e$ 1,08	2,16
		$\dot{M}n$ 2,00	1,59
		100,66	99,07.

Digitized by Google

$\beta.$ $\dot{R} = (\frac{1}{3}\ \dot{Ca},\ \frac{1}{2}\ \dot{Mg},\ \frac{1}{6}\ \dot{Fe}) = 320{,}8.$

		Berechnet.	H. Rose Grüner Malakolith Dalekarlien.
$\ddot{Si}$	= 384,8	54,58	54,55
$\dot{R}$	= 320,8	45,42	45,45
	705,6	100,00	100,00.

b) Thonerdehaltige Augite:

$\alpha.$ Nach der Formel $6\ (\dot{R}\ \ddot{Si}) + (\dot{R}_5\ \ddot{Si}_6 + \dot{R}\ \ddot{Al})$.

		Nordenskiöld	Kudernatsch		
		Augit von Pargas.	Augit von der Rhön.	Augit vom Vesuv.	Augit aus der Eifel.
	Berechnet.				
12 $\ddot{Si}$ = 4617,6	50,68	51,80	50,73	50,90	49,79
1 $\ddot{Al}$ = 642,3	7,05	6,56	6,47	5,37	6,67
12 $\dot{R}$ = 3849,8	42,27	38,00	43,07	43,64	42,68
9109,7	100,00	$\dot{H}$ 1,02	100,27	99,91	99,14
		97,38.			

$\beta.$ Nach der Formel $12\ (\dot{R}\ \ddot{Si}) + (5\ \dot{R}\ \ddot{Si} + \dot{R}\ \ddot{Al})$.

		Kudernatsch	
	Berechnet.	Augit vom Aetna.	Augit aus dem Fassathale.
17 $\ddot{Si}$ = 6542,4	50,48	50,55	50,09
1 $\ddot{Al}$ = 642,3	4,95	4,85	4,39
18 $\dot{R}$ = 5774,4	44,57	43,26	45,62
12959,1	100,00	98,66	100,10.

Ich schliesse hiermit diese vorläufigen Mittheilungen über heteromere Mineralien, da ich glaube, dass ihr Zweck, nämlich nachzuweisen, dass die so verschiedene Zusammensetzung, die wir bei den Epidoten bemerkten, dieser Mineralgattung nicht allein eigenthümlich sei, sondern bei sehr vielen Mineralien angetroffen werde, erreicht sein dürfte. Wir haben ausserdem gefunden:

1) Dass alle Krystalle aus kleinen Körperchen oder Molecülen von bestimmter Form zusammengesetzt seien, die in Betreff ihrer chemischen Constitution verschieden sein können und von denen es drei Arten giebt, nämlich:

Digitized by Google

a) normale
b) isomorphe } Molecüle.
c) heteromere

2) Dass die isomorphen Molecüle in Betreff ihrer stöchiometrischen Constitution mit den normalen übereinstimmen und dass sie sich daher nur qualitativ von ihnen unterscheiden; dass dagegen die heteromeren Molecüle stets eine abweichende stöchiometrische Constitution besitzen, und dass sie sich daher von den normalen und isomorphen Molecülen stets durch quantitativ, häufig auch durch qualitativ verschiedene Mischung unterscheiden.

3) Dass diese verschiedene Zusammensetzung der heteromeren Molecüle der Grund sei der so oft bemerkten Verschiedenheit der Zusammensetzung von Mineralien, deren Krystalle doch sonst ganz regelmässig ausgebildet erscheinen.

Wenden wir jetzt die eben entwickelten Erfahrungen auf die Epidote an, so finden wir, dass die normalen Molecüle dieser Mineralien nach der Formel $3\,\dot{Ca}_2\,\ddot{Si} + 2\,\ddot{Al}_2\,\ddot{Si}_3$ zusammengesetzt sind. Diese Zusammensetzung haben wesentlich die grauen Zoisite.

Die isomorphen Molecüle der Epidote haben dieselbe Formel wie die grauen Zoisite, nur wird in ihnen ein Theil des Kalkes durch Eisenoxydul, Manganoxydul oder Magnesia und ein Theil der Thonerde durch Eisenoxyd oder Manganoxyd vertreten.

Die heteromeren Molecüle der Epidote haben dagegen die Formeln:

$$2\,\dot{R}_2\,\ddot{Si} + \ddot{\dot{R}}_2\,\ddot{Si}_3.$$
$$3\,\dot{R}_2\,\ddot{Si} + \ddot{\dot{R}}_2\,\ddot{Si}_3.$$
$$(3\,\dot{R}_2\,\ddot{Si} + \ddot{\dot{R}}_2\,\ddot{Si}_3) + \dot{H}.$$
$$\text{do.} \quad +2\,\dot{H}.$$
$$\text{do.} \quad +3\,\dot{H} \text{ etc.}$$

Das heteromere Molecül $3\,\dot{R}_2\,\ddot{Si} + \ddot{\dot{R}}_2\,\ddot{Si}_3$ ist noch ausserdem dadurch ausgezeichnet, dass gewöhnlich ein Theil von $\dot{R}$ durch Ceroxydul und Lanthanerde gebildet wird. Bis jetzt sind zwar noch keine Combinationen dieses Molecüls mit anderen Molecülen der Epidotform bekannt; doch verdient der Umstand, dass diese Combination möglich sei, in sofern Aufmerksamkeit, als dadurch cerhaltige Epidote entstehen würden.

Digitized by Google

Thomson's Angabe, dass der Thulit Ceroxydul enthalte, verdient daher erneuerte Prüfung; auch die Bucklandite von Arendal und dem Laacher-See sollten in dieser Beziehung untersucht werden.

Combinationen der Molecüle $2\,\dot{R}_2\,\ddot{S}i + \ddot{R}_2\,\ddot{S}i_3$ und $3\,\dot{R}_2\,\ddot{S}i + 2\,\ddot{R}_2\,\ddot{S}i_3$ kommen sehr häufig vor. Die meisten Pistazite sind dergleichen Verbindungen.

Ich werde jetzt die einzelnen Arten und Varietäten der zur Epidot-Gruppe gehörenden Mineralien durchgehen.

(Fortsetzung folgt.)

IV.

Ermittelung der Verfälschung von Rohrzucker mit Stärke- und Traubenzucker.

G. Reich (Gewerbevereinsblatt der Provinz Preussen) empfiehlt das Verhalten der concentrirten Schwefelsäure gegen die Zuckerarten als ein vorzügliches Mittel zur Erkennung einer Verfälschung des Rohrzuckers mit Traubenzucker.

Die concentrirte Schwefelsäure bildet mit dem Stärkezucker eine bestimmte chemische Verbindung, Péligot's Zuckerschwefelsäure, welche Barytsalze nicht fällt u. s. w. Rohrzucker dagegen wird von der concentrirten Schwefelsäure verkohlt und dabei andere Producte gebildet, eben so Rohrzuckersirup, Ventzke's Sirupzucker, nach Soubeiran ein Gemenge von krystallisirbarem Zucker mit Fruchtzucker, welche beide keine Zuckerschwefelsäure geben.

Um Stärkezucker im Rohrzuckersirup zu entdecken, setzt man zu dem im Wasserbade möglichst eingeengten Sirup tropfenweise concentrirte Schwefelsäure in geringem Ueberschuss und vermeidet durch Abkühlung eine zu starke Erhitzung. Nach halbstündigem Stehen löst man den sauren Sirup in destillirtem Wasser auf, filtrirt, reibt das Filtrat bis zur Sättigung mit kohlensaurem Baryt zusammen und filtrirt von dem schwefelsauren

Digitized by Google

Baryt und dem überschüssigen kohlensauren Baryt ab. Wird in dem Filtrate durch verdünnte Schwefelsäure ein Niederschlag erzeugt, so war Zuckerschwefelsäure gebildet worden, woraus auf einen Gehalt an Stärkezucker zu schliessen ist.

Der Verf. glaubt, dass sogar eine quantitative Bestimmung des in dem Rohrzuckersirup enthaltenen Stärkesirups möglich sei, und giebt das dabei zu befolgende Verfahren an.

Ein zweites Mittel, um die Verfälschung des Rohrzuckersirups (Sirupzucker Ventzke's) mit Stärke- oder Dextrinsirup zu erkennen, fand der Verf. in dem sauren chromsauren Kali.

Wenn man eine heisse concentrirte Lösung von saurem chromsaurem Kali zu reinem Rohrzuckersirup setzt und zum Sieden erhitzt, so erfolgt eine, auch nach Entfernung der Lampe fortdauernde, heftige Einwirkung, bis der Sirup eine grüne Farbe angenommen hat. Die Lösung des sauren chromsauren Kali's, mit reinem Stärkesirup oder Dextrinsirup vermischt, zeigt keine Veränderung. Wird Rohrzuckersirup mit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{8}$ Stärkesirup gemischt, so hindert letzterer die Einwirkung des chromsauren Kali's, das Gemisch verändert die Farbe beim Erhitzen nicht. Geringere Beimischungen hindern die Wirkung nicht vollständig, doch theilweise, so dass man aus der schwächer grünen Farbennüance auf den Gehalt an Stärke- oder Dextrinsirup schliessen kann. Das saure chromsaure Kali kann vorzüglich dienen, die Reinheit des Rohrzuckers zu erkennen.

Dagegen hat der Verf. an dem salpetersauren Kobaltoxyd ein vortreffliches Prüfungsmittel gefunden, um eine Verfälschung des Rohrzuckers mit Stärkezucker zu ermitteln. Setzt man nämlich zu einer concentrirten Lösung von reinem Rohrzucker etwas reines geschmolzenes Kali, erhitzt bis zum Sieden und fügt nach Verdünnung mit destillirtem Wasser eine Lösung von salpetersaurem Kobaltoxyd hinzu, so erscheint sofort ein schön blauvioletter Niederschlag, der nach längerer Zeit in's Grünliche übergeht.

Eine concentrirte Stärkezuckerlösung auf gleiche Weise behandelt, giebt nicht den bezeichneten Niederschlag. Ist die Flüssigkeit gehörig verdünnt, so bleibt sie nach dem Zusatze des Kobaltsalzes klar; ist die Lösung concentrirt, so sondert sich ein schmuzig hellbrauner Niederschlag ab.

Digitized by Google

Ein geringer Gehalt von Stärkezucker im Rohrzucker verhindert schon die Entstehung des blauvioletten Niederschlags. Die Kaliverbindung des Sirupzuckers verhält sich zum salpetersauren Kobaltoxyd ganz dem Stärkezucker gleich.

V.

Bemerkungen über die Chlorsäure und die chlorsauren Salze.

Von

L. Thompson.

(Aus einem Briefe des Verf. an die Herausgeber des *Philos. Magazine.*)

(Philos. Magazine, Decemb. 1847, p. 510.)

In keinem chemischen Werke ist, so viel ich weiss, eine leichte und vortheilhafte Darstellungsart der Chlorsäure und ihrer Salze angegeben, so dass eine Beschreibung der folgenden nicht ohne Interesse sein wird.

Man löse in zwei verschiedenen Portionen siedenden Wassers ein Atom (122,81) chlorsaures Kali und ein Atom (168,34) zweifach-weinsaures Kali, vermische darauf beide Lösungen und schüttele das Ganze anhaltend, damit das zweifach-weinsaure Kali herauskrystallisire; man vermische dann die klare Lösung mit einer gleichen Menge Alkohol und filtrire oder giesse die weingeistige Lösung des chlorsauren Ammoniaks ab, welche in einer enghalsigen Flasche mit frisch gefälltem kohlensaurem Baryt im Ueberschuss gekocht wird, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist. Die filtrirte Flüssigkeit wird abgedampft und zum Krystallisiren hingestellt. Zur Auflösung des chlorsauren Kali's und zweifach-weinsauren Ammoniaks wende man so wenig Wasser als möglich an.

Chlorsaurer Strontian und Kalk können auf ähnliche Weise dargestellt werden; die chlorsauren Metallsalze werden durch Zersetzung des chlorsauren Baryts mittelst des schwefelsauren Metallsalzes dargestellt.

Digitized by Google

Chlorsäure wird am besten erhalten, indem man ein bestimmtes Gewicht chlorsauren Baryt auflöst und nicht mehr Schwefelsäure zusetzt, als zur Verbindung mit der Base nöthig ist; nach einigen Stunden oder Tagen, je nach der vollendeten Zersetzung in der Kälte, wird filtrirt und vorsichtig bei gelinder Wärme abgedampft. Setzt man zu der Auflösung des chlorsauren Baryts so lange Schwefelsäure, als noch ein Niederschlag entsteht, so fand ich stets einen Ueberschuss derselben in der Chlorsäure.

Zweifach-weinsaures Ammoniak kann man sich leicht durch Auflösen von Weinsäure in Wasser, Sättigen der einen Hälfte der Auflösung mit kohlensaurem Ammoniak und Hinzusetzen der andern Hälfte verschaffen; das zweifach-weinsaure Ammoniak wird sogleich gefällt.

Zu pyrotechnischen Zwecken können der chlorsaure Baryt, Strontian u. s. w. ohne Alkohol dargestellt werden. Der chlorsaure Baryt giebt mit wasserstoffhaltigen, brennbaren Körpern eine prächtig grüne Flamme, und der chlorsaure Strontian, obgleich etwas zerfliesslich, eine carmoisinrothe, die weit schöner ist als die durch das salpetersaure Salz dieser Erde erzeugte.

VI.

Analysen von Mineralien und technischen Producten.

Dr. Schnabel erhielt (Poggend. Ann. LXXI, 516) folgende Resultate: ***Kobalterz von der Grube Philippshoffnung bei Siegen:*** Schwefel 23,93, Arsenik 37,13, Kobalt 24,70, Eisen 12,36, ausser 1,88 Gebirgsart und Verlust; es ist demnach Glanzkobalt [(Co + Fe) S_2 + Co As] mit Schwefelkies. ***Sphärosiderit aus dem Basalt der Grube Alte Birke bei Siegen:*** Eisenoxydul 43,59, Manganoxydul 17,87, Kalk 0,08, Talkerde 0,24 und Kohlensäure 38,22 = (Ḟe, Ṁn, Ċa, Ṁg) Ċ. ***Mendizit von der Grube Kunibert im Briloner Felde,*** bei 120° getrocknet: Blei 85,69, Chlor 9,87, Sauerstoff 4,44 = Pb Cl + 2 Pb O. ***Doppelspath von Brilon:*** Kalk 55,3, Talk-

Digitized by Google

erde 0,13, Kohlensäure 43,52, Wasser 1,07 = (Ca, Mg) O + CO_2. *Nickelspeise von der Wissenbacher Nickelhütte bei Dillenburg:* Nickel 55,575, Kupfer 2,925, Eisen 0,600, Arsenik 31,975, Schwefel 7,955, unlösl. Rückstand und Verlust 0,970. *Nickelhaltiges Garkupfer von der Isabellenhütte bei Dillenburg:* Kupfer 97,49, Nickel 0,69, Eisen 0,31, Schwefel 0,14, Silicium 1,35. *Käufliches Nickelmetall, aus Nickelspeise* dargestellt von Henkel in Kassel: Nickel 89,35, Kupfer 7,96, Eisen 2,69.

VII.
Ueber das goldhaltige Glas.

Von

H. Rose.

(Aus d. Ber. der Berl. Academie.)

Splittgerber hat einige Versuche über die merkwürdige Eigenschaft des weissen goldhaltigen Glases angestellt, beim Anwärmen oder bei der Temperatur des anfangenden schwachen Glühens schön rubinroth zu werden, ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren. Er fand, dass der Erfolg eben so gut in Sauerstoffgas wie in Wasserstoffgas vor sich geht, und selbst auch in verschlossenen Tiegeln, in Sand, Kohlenstaub oder in Zinnoxyd gepackt, stattfindet.

Ich habe einige Untersuchungen mit einem farblosen Goldglase angestellt, das auf der dem Grafen von Schaffgotsch gehörigen Josephinen-Hütte in Schlesien bereitet worden war und das ich der Güte des Hrn. Pohl, des Directors dieser Hütte, verdanke. Ich fand, dass dasselbe rubinroth wurde, sowohl wenn es in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas als auch von Kohlensäuregas erhitzt wurde. In Wasserstoffgas geglüht, wurde es nur schwach röthlich und grau gefärbt, offenbar wohl dadurch, dass das in demselben enthaltene Bleioxyd reducirt wurde.

Wurde das Glas einer grösseren Hitze ausgesetzt, bei welcher es anfing etwas weich zu werden, so wurde es an diesen

Digitized by Google

Stellen leberfarben. In der Flamme des Knallgasgebläses schmolz das rothe Glas zu farblosen Tropfen. Es gelang mir aber nicht, wie Splittgerber, diesem farblosen Glase durch's Erwärmen die rubinrothe Farbe wieder mitzutheilen.

Splittgerber ist der Meinung, dass das farblose Goldglas ein Silicat des Goldoxyds enthält, welches beim Erhitzen in Goldoxydul verwandelt wird, durch dessen stark färbende Kraft selbst bei einer geringen Menge eine dunkle Farbe im Glase hervorgebracht werden kann. Da wir aber das Goldoxyd weder auf nassem, noch weniger auf trocknem Wege mit Säuren verbinden können, und wir eigentlich gar keine salzartige Verbindungen desselben kennen, so ist es nicht sehr wahrscheinlich, dass es ein Silicat des Goldoxyds gebe. Wenn aber auch wirklich ein solches in dem farblosen Goldglase existiren sollte, so sieht man nicht den Grund ein, warum dasselbe bei einer weit niedrigeren Temperatur, als zu seiner Erzeugung nothwendig ist, Sauerstoff verlieren und sich in Goldoxydul verwandeln sollte, und zwar in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas selbst.

Andrerseits wissen wir jetzt, dass das Goldoxydul, welches eine Base ist, sich in seinen Verbindungen beständiger als das Oxyd verhält. Wir wissen, dass der Purpur des Cassius, der nach Berzelius's neueren Ansichten eine Doppelverbindung von zinnsaurem Zinnoxydul und zinnsaurem Goldoxydul ist, eine hohe Temperatur ohne Zersetzung ertragen kann.

Es scheint mir daher weit natürlicher, in dem farblosen Goldglase ein Silicat des Goldoxyduls anzunehmen, das wie der Purpur des Cassius in Verbindung mit andern Silicaten eine hohe Temperatur ohne Zersetzung ertragen kann und diese zu seiner Bildung erfordert. Wird ein solches neutrale, oder vielleicht auch saure farblose Silicat von Neuem erwärmt, und zwar bei einer Temperatur, die niedriger ist als die, bei welcher es erzeugt worden ist, so scheidet sich ein Theil des Goldoxyduls aus. Dieses sich ausscheidende Goldoxydul ist es, welches in kleiner Menge eine grosse Menge Krystallglas dunkel-rubinroth zu färben im Stande ist.

Diese Ansicht scheint mir besonders durch die Analogien unterstützt zu werden, welche das Goldglas mit dem Glase des Kupferoxyduls hat.

Digitized by Google

Gold- und Kupferoxydul haben nicht nur eine gleiche atomistische Zusammensetzung, sondern auch viel Aehnlichkeit in den Eigenschaften.

Bekanntlich bereitet man in den Glashütten vermittelst des Kupferoxyduls ein Glas von einer ähnlichen rubinrothen Farbe, wie sie das aufgewärmte Goldglas besitzt. Dieses Glas ist, wie das Goldglas, nach dem Schmelzen farblos und bekommt, wie dieses, die rothe Farbe durch's Aufwärmen. Diess geschieht nicht vermittelst einer Reduction des etwa im Glase enthaltenen Kupferoxyds zu Oxydul, denn das farblose Glas wird auch durch's Erwärmen roth, wenn es von beiden Seiten mit farblosem Krystallglas überzogen ist, eine Erscheinung, auf welche mich Hr. Pohl aufmerksam machte. Auch erhält das farblose Glas, wenn es lange in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas erhitzt wird, eine grüne Farbe, die von Kupferoxyd herrührt. In Kohlensäuregas dagegen wird es roth, und zwar theils durchsichtig roth, theils emailartig und undurchsichtig. Durch einen Strom von Wasserstoffgas wird das Kupfer im Glase reducirt, aber zugleich auch das darin in grösserer Menge enthaltene Bleioxyd.

Wir sehen also, dass das Silicat vom Kupferoxydul farblos ist und durch eine geringere Temperatur als die ist, bei welcher es sich gebildet hat, roth werden kann. Dieses Rothwerden rührt offenbar davon her, dass ein Theil des Kupferoxyduls sich durch's Erwärmen ausscheidet, und obgleich nur eine geringe Menge desselben frei wird, so kann es wegen seiner stark tingirenden Kraft eine grosse Menge von Glas intensiv färben.

Jeder, der mit Löthrohrversuchen sich beschäftigt, weiss, dass ähnliche Erscheinungen sich zeigen, wenn man eine geringe Menge von Kupferoxyd sowohl in Borax als auch in Phosphorsalz auflöst und die Gläser im Reductionsfeuer behandelt. Beide Gläser sind, wenn in der innern Flamme das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt worden ist, vollkommen farblos und werden erst roth unter der Abkühlung, gewöhnlich beim Gestehen. Bei einem sehr geringen Kupfergehalte wird die farblose Phosphorsalzperle beim Gestehen oft durchsichtig rubinroth.

Dass gewisse Oxyde, wenn sie durch Schmelzen in Flüssen aufgelöst worden sind, durch erneutes Erwärmen bei einer Temperatur, die weit niedriger ist als die, bei welcher sie sich aufgelöst haben, zum Theil sich wieder aus ihrer Auflösung aus-

Digitized by Google

scheiden, ist eine bei Löthrohruntersuchungen sehr häufig vorkommende Erscheinung. Sie zeigt sich besonders, wenn man jene Oxyde in Borax aufgelöst hat und das Glas bis zu einem gewissen Grade gesättigt ist. Wenn man das klare Glas durch sehr kurzes wiederholtes Anblasen wieder erwärmt, wodurch es aber nicht schmelzen darf, so wird es trübe und emailartig, auch oft gefärbt; durch sehr langes Blasen kann es wieder klar werden. Berzelius hat für diese Erscheinung den Kunstausdruck, dass ein Glas unklar *geflattert* werden kann, eingeführt.

Wenn man das Rothwerden des farblosen Gold- und Kupferoxydulglases beim Erwärmen von einer theilweisen Ausscheidung der Oxydule herleitet, so kann man die Frage aufwerfen, warum das Glas beim Erwärmen nicht die Durchsichtigkeit verliert, da das ausgeschiedene Oxydul in einem nicht aufgelösten Zustand im Glase sein muss. Aber die Menge desselben ist so gering, dass dadurch allen rothen Lichtstrahlen der Durchgang nicht gesperrt wird. Aehnliche Erscheinungen finden wir bei wässerigen Auflösungen. Sehr keine Mengen von suspendirten Schwefelmetallen können Flüssigkeiten lange stark braun färben, ohne sie undurchsichtig zu machen, weil die Menge des ausgeschiedenen Schwefelmetalls äusserst gering ist, aber doch in dieser geringen Menge eine grosse färbende Kraft hat.

Wenn das durch Anwärmen roth gewordene Goldglas einer noch stärkeren Hitze ausgesetzt wird, bei welcher es aber noch nicht schmilzt, sondern nur weich wird, so wird es, wie oben angeführt wurde, leberbraun und undurchsichtig. Es rührt diess offenbar davon her, dass das durch Anwärmen frei gewordene Goldoxydul sich zu Metall reducirt, was bei dem an Kieselsäure gebundenen Oxydul selbst bei der Schmelzhitze nicht stattfinden kann.

VIII.

Ueber Liebig's Methode, arsenfreies Antimon darzustellen.

Bensch (Ann. d. Ch. u. Ph. LXIII, 275) kam durch wiederholte Prüfung der Methode, nach welcher er stets befriedi-

Digitized by Google

gende Resultate erhielt, zu der Ueberzeugung, dass die Gegenwart von Schwefeleisen unerlässlich zum Gelingen der Operation sei, und vermuthet, dass gleichsam eine Arsenikkiesbildung die Ursache der Trennung des Arseniks vom Antimon sei. Das Misslingen des Versuches bei Berzelius, Mosander und Berlin mag wohl daran liegen, dass der metallische Zustand der Eisenfeile nicht gehörig berücksichtigt wurde, oder dass man einen mit Arsenik versetzten Regulus zum Versuch anwendete. Um sicher ein günstiges Resultat zu erzielen, nehme man die Berthier'schen Verhältnisse, 100 Th. käufliches Schwefelantimon, 42 Th. metallische, nicht oxydirte Eisenfeile, 10 Th. entwässertes Glaubersalz, 2 Th. Kohle und schmelze davon einen Regulus. 16 Th. dieses eisenhaltigen Regulus werden mit 1 Th. Schwefelantimon und 2 Th. Soda gemengt und eine Stunde lang im Fluss erhalten; der gewonnene Regulus wird nochmals mit 1½ Th. und dann mit 1 Th. Soda umgeschmolzen, bis die Schlacke eine hellgelbe Farbe zeigt.

IX.

Die Wirkung des Zinkes auf selenige Säure

wurde von Wöhler (Ann. d. Ch. u. Pharm. LXIII, 279) näher untersucht; er fand, dass, wenn man blankes Zink in eine ziemlich concentrirte Lösung von seleniger Säure in Wasser stellt, sich dasselbe bald mit einer Lage von reducirtem, rothem Selen bekleidet, während von seiner Oberfläche eine concentrirtere Flüssigkeit herabfliesst. Hat man überschüssige Zinkdrehspäne genommen, so werden dieselben nach und nach in ein Gemenge von Selenzink und freiem Selen verwandelt. Beim Abdampfen der abfiltrirten Flüssigkeit und nachherigem Verdunsten im leeren Raume bilden sich in derselben nach wochenlanger Ruhe grosse gelbe Krystalle eines sauren Salzes, welches $\dot{Z}n\,\ddot{S}e_4 + 3\,\dot{H}$ oder $\dot{Z}n\,\ddot{S} + 3\,\dot{H}\,\ddot{S}e$ ist. Dieses Salz hat das Ansehen des neutralen chromsauren Kali's, ist luftbeständig, in Wasser leicht löslich; die Lösung reagirt stark sauer, wird durch Säuren in der Kälte nicht, wohl aber beim Erhitzen zer-

Digitized by Google

setzt in selenige Säure und neutrales selenigsaures Zinkoxyd. Erhitzt man einen Krystall bis zu 30—40°, so erleidet er dieselbe Zersetzung.

Literatur.

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie. In Verbindung mit mehreren Gelehrten herausgegeben von Dr. Liebig, Dr. Poggendorff und Dr. Wöhler etc. Redigirt von Dr. Hermann Kolbe. Zweiten Bandes siebente Lieferung. (In der Reihe die dreizehnte Lieferung.) Braunschweig, Druck und Verlag von Fr. Vieweg u. Sohn, 1847. (Ein regelmässiger und rascher Fortgang des Werkes ist jetzt gesichert. Für die beiden ersten Bände werden Supplementhefte vorbereitet.)

Die Ernährung in ihrem Zusammenhange mit dem Volksgeist, von G. J. Mulder. Nach dem Holländischen von J. Moleschott, Docent der Physiologie an der Universität zu Heidelberg. Utrecht u. Düsseldorf, Böttticher'sche Buchhandlung. 1847.

Cours élémentaire de Chimie, à l'usage des Facultés, des Établissements d'enseignement secondaire, des Écoles normales et des Écoles industrielles, p. Regnault. 1re partie: Métalloïdes, in 12.

Cours de Chimie générale, par Pelouze et Frémy. T. I. in 12.

Expériences sur le Sel ordinaire, employé pour l'amendement des terres et l'engraissement des animaux, par le Baron Daurier. Nancy.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

Digitized by Google

X.

Untersuchungen russischer Mineralien.

Von

R. Hermann.

31. *Ueber die Zusammensetzung der Epidote, so wie über heteromere Mineralien im Allgemeinen.*

(Schluss der Bd. XLIII, S. 71 abgebrochenen Abhandlung.)

Familie Epidot.

Krystallsystem monoklinoëdrisch.

Die Epidot-Krystalle haben eine ganz eigenthümliche Bildung. Ihr Habitus ist meist prismatisch, zuweilen tafelartig; gewöhnlich sehr langgestreckt durch Vorherrschen der Schiefendflächen, wobei die Verlängerung stets nach der Nebenaxe *b* stattfindet.

Die Grundform der Epidote ist ein 2- und 1gliedriges Octaëder *n z*. Vorderer Endkantenwinkel = 70° 33′, hinterer = 70° 9′, die beiden seitwärtsliegenden = 151° 3′ und der Seitenkantenwinkel = 117° 33′. Neigung der Axe *c* zur Axe *a* nach Mohs 89° 27′, nach Kupffer 88° 55′.

Verticales Prisma $O = (a : b : \infty c) = 63° 8'$.

Querfläche $M = (a : \infty b : \infty c)$.

Längsfläche $P = (\infty a : b : \infty c)$.

In der Endigung herrschen die Schiefendflächen vor, nämlich:

Vordere Schiefendflächen:

$r = (a : \infty b : c) = 63° 43'$ zur Axe.

$l = (\infty a : \infty b : c) = 89° 27'$ „ „

$s = (a : \infty b : 2c) = 45° 37'$ „ „

$i = (a : \infty b : 3c) = 34° 21'$ „ „

Digitized by Google

Hintere Schiefendfläche:
$T = (a' : \infty b : c) = 64^{\circ}\ 36'$ zur Axe.

Schiefe Prismen der vorderen Seite:
$v = (\frac{1}{3} a : \frac{1}{3} b : c) = 96^{\circ}\ 10'.$
$q = (\infty a : b : c) = 64^{\circ}\ 46'.$
$y = (\infty a : b : \frac{1}{2} c) = 103^{\circ}\ 30'.$

Hinteres schiefes Prisma:
$u = (3 a : b : c) = 107^{\circ}\ 53'.$

A. Cerfreie Epidote oder eigentliche Epidote.

Art. 1. Zoisit.

Die Zoisite werden durch Epidotform und durch die Zusammensetzung $= 3 \dot{R}_2 \frac{\ddot{S}i}{\ddot{C}} + 2 \ddot{R}_2 \ddot{S}i_3$ charakterisirt.

Varietät *a)* Grauer Zoisit.

Grauer Zoisit von Falltigel in Tyrol.

Der von mir untersuchte graue Zoisit von dem genannten Fundorte bildete prismatische Krystalle mit verbrochenen Enden. Vorwaltende Flächen: *M*, *T*, *s*, *r*. Bruch spathig. Spaltbarkeit parallel *M*. Farbe grau. Durchscheinend. Härte 6,0. Spec. Gew. 3,28. Eingewachsen in Granit.

Derselbe bestand aus:

		Sauerstoff:		Proportion:	Angenommen:
Wasser	0,56				
Kohlensäure	1,13	0,81	= 22,08	3,03	3
Kieselsäure	40,95	21,27			
Thonerde	30,34	14,16	= 14,16	1,94	2
Eisenoxydul	4,96	1,10	= 7,28	1	1
Kalk	21,56	6,18			
	99,50.				

In anderen grauen Zoisiten ist oft eine geringe Menge von Thonerde durch Eisenoxyd oder von Kalk durch Magnesia oder Eisenoxydul vertreten. Im Wesentlichen stimmen aber folgende Analysen ganz gut mit der allgemeinen Zoisitformel überein:

Digitized by Google

Grauer Zoisit von:

	Fallitgël in Tyrol. Gefiken.	Fichtelgebirge. Buchholz.	Fichtelgebirge. Kühn.	Grosarl, Salzburg. Besnard.	Williamsburg, Massachusets. Thomson.	Kärnthen. Thomson.
Glühverlust	unbestimmt	2,00	0,42	unbestimmt	1,708	1,360
Kieselsäure	40,71	40,25	40,62	40,00	40,208	39,300
Thonerde	28,94	30,25	29,18	26,46	25,588	29,488
Eisenoxyd / Eisenoxydul	5,19 (Ḟe / Ḟe)	4,50 (Ḟe / Ḟe)	6,19 (Ḟe / Ḟe)	Ḟe 6,33	Ḟe 7,680	Ḟe 6,480
Kalkerde	20,52	22,50	22,67	20,66	23,280	22,956
Magnesia	4,75	—	0,73	3,60	—	—
				K 1,50		
	100,11	99,50	99,81	98,55	98,464	99,584.

b) Rother Zoisit.

α. Thulit.

Thulit von Suland in Tellemarken.

Derbe und eingesprengte Partien. Spaltbar nach 2 Flächen unter 92° 30′. Glasglanz, auf den Theilungsflächen Perlmutterglanz. Durchscheinend. Rosen- und pfirsichblüthroth. Spec. Gew. 3,1 — 3,2. Härte 5,5 — 6,0.

Digitized by Google

Nach C. Gmelin besteht dieser Thulit aus:

		Sauerstoff:		Proportion:	Angenommen:
Wasser	0,640				
Kieselsäure	42,808	22,24	= 22,24	3,31	3
Thonerde	31,144	14,54	= 14,54	2,16	2
Kalkerde	18,726	5,26			
Eisenoxydul	2,288	0,62	= 6,71	1	1
Talkerde	1,635	0,36			
Natron	1,891	0,47			
	99,132.				

β. Withamit (Brewster).

Withamit von Glencoe in Schottland.

Sternförmig gruppirte Prismen. Vorwaltende Flächen *M, T, r.*

Winkel $r : T = 128^{\circ}\ 20'$.

$M : T = 116^{\circ}\ 40'$.

Glasglanz. Karminroth und gelb. Spec. Gew. 3,137. Härte 6,0 — 6,5.

Zusammensetzung noch unbekannt, wahrscheinlich der des Thulits analog.

c) Brauner Zoisit.

Von dieser Varietät von Zoisit besitzen wir eine Analyse von Rammelsberg, der den braunen Zoisit von der Rothlaue bei Guttannen im Haslithale, Canton Bern, untersuchte. Derselbe hatte ein spec. Gew. = 3,387 und bestand aus:

		Sauerstoff:		Proportion:	Angenommen:
Kieselsäure	44,56	23,15		3,29	3
Thonerde	23,72	11,07	= 13,57	1,93	2
Eisenoxyd	8,33	2,50			
Kalkerde	24,71	7,03		1	1
	101,32.				

d) Schwarzer Zoisit oder Mangan-Epidot.

Mangan-Epidot von St. Marcel in Piemont.

Schwarze Massen mit stengliger Absonderung.

Nach Sobrero besteht dieses Mineral aus:

		Sauerstoff:		Proportion:	Angenommen:
Kieselsäure	37,86	19,65		3,02	3
Thonerde	16,30	7,61	= 13,33	2,05	2
Manganoxyd	18,96	5,72			
Kalkerde	13,42	3,84			
Eisenoxydul	7,41	1,64	= 6,55	1	1
Manganoxydul	4,82	1,07			
Zinnoxyd Kupferoxyd	0,40				

Digitized by Google

c) Grüner Zoisit.

1) Grüner Zoisit von Arendal.

Dieser Zoisit war durch seine ungewöhnliche Form ausgezeichnet. Er bildete grosse, über zolllange und fast eben so breite tafelförmige Krystalle. Die breiten Flächen wurden durch die Querfläche *M*, die schmalen Flächen durch die Basis *l* gebildet. Untergeordnet fanden sich die Schiefendflächen *r*, *s* und *T*. Besonders ausgezeichnet waren diese Krystalle durch das Vorkommen und die überwiegende Ausbildung der Flächen eines 2- und 1gliedrigen Octaëders $u\ E\ (a : 2b : c)$. Ausserdem fanden sich noch die Flächen der Grundform $n\ z\ (a : b : c)$ und das schiefe Prisma *q*. (Fig. 1, 2, 3.)

Fig. 1.

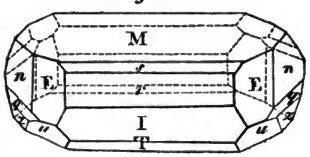


Fig. 3. a.

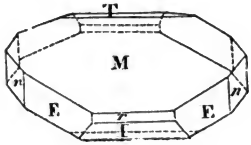


Fig. 2.

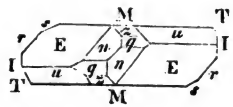
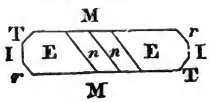


Fig. 3. b.



Dr. Auerbach fand folgende Verhältnisse und Winkel:

$z = (a' : b : c)$	$n : n = 109^\circ\ 25'$
$n = (a : b : c)$	$n : r = 125^\circ\ 15'$
$u = (a' : 2b : c)$	$E : r = 144^\circ\ 10'$
$E = (a : 2b : c)$	$r : M = 116^\circ\ 15'$
$q = (\infty a : b : c)$	$T : r = 128^\circ\ 20'$
$r = (a : \infty b : c)$	$M : T = 115^\circ\ 20'$
$T = (a' : \infty b : c)$	$z : T = 125^\circ$
$M = (a : \infty b : \infty c)$	$u : T = 144^\circ\ 20'$
$l = (\infty a : \infty b : c)$	
$s = (a : \infty b : 2c)$.	

Digitized by Google

Bruch versteckt blättrig, uneben und matt. Undurchsichtig bis stark durchscheinend. Die Flächen theils matt, theils glänzend. Glänzend sind besonders die Flächen *M, T, l, r, s, n, z.* Matt die Flächen *u, E.* Glasglanz. Grün in verschiedenen Nüancen, namentlich: graugrün, ölgrün und olivengrün. Härte 6,0. Spec. Gew. 3,37.

Die Krystalle bildeten Drusen auf einem Gemenge von derbem Epidot, schwarzer Hornblende und fleischrothem Kalkspath. Ausserdem fanden sich eingewachsen in dem Kalkspathe dieses Gesteines Krystalle von gelblichem Titanit und grünem Augit.

Die Zusammensetzung dieses grünen Zoisits war folgende:

		Sauerstoff:		Proportion:	Angenommen:
Wasser	0,29				
Kohlensäure	2,64	1,91	= 21,29	3,04	3
Kieselsäure	37,32	19,38			
Thonerde	22,85	10,64	= 14,10	2,01	2
Eisenoxyd	11,56	3,46			
Eisenoxydul	1,86	0,41			
Kalk	22,03	6,30	= 7,00	1	1
Magnesia	0,77	0,29			

2) Grüner Zoisit von Achmatowsk.

In dem berühmten Mineralbruche von Achmatowsk kommen auch mehrere Species und Varietäten von Epidot vor. Da die geognostischen Verhältnisse, unter denen sich diese Mineralien hier vorfinden, bis jetzt noch wenig bekannt sind, so werde ich einige Bemerkungen über diesen Gegenstand einschalten.

Der Mineralbruch von Achmatowsk liegt am Abhange der Nasimskaja Gora. Dieser Berg bildet einen Theil der Höhenzüge, die sich in mehrfach wiederholten Reihen und in immer steiler aufgethürmten Massen im Westen vom Ural und parallel mit diesem Gebirge, im Districte von Slatoust, hinziehen. Im Osten lehnt sich die Nasimskaja Gora an den grossen Taganai und bildet so zu sagen einen Vorwald von diesem steilen Berge.

Achmatowsk kann nur von Kussa aus besucht werden. Die Entfernung des Bruches von dem genannten Hüttenwerke beträgt ungefähr 15 Werst. Der Weg führt anfänglich längs der Ufer der Kussa und dann über den Rücken der Lipowaja Gora. Von dieser Anhöhe aus hat man eine der schönsten Aussichten, die im Ural vorkommen. Den Vordergrund bilden die kräuterreichen Triften, welche die Tschernaja bewässert, belebt durch Pferdeheerden,

Digitized by Google

die von Baschkiren geführt werden. Im Mittelfelde erheben sich die sanften Anhöhen der mit Birken bewachsenen Nasimskaja Gora und den Horizont schliessen die zackigen Felsenmauern der Jurma, des Taganaï und der Urenga.

Die geognostischen Verhältnisse des Mineralbruchs von Achmatowsk sind sehr einfach. Der grünlich-graue Chloritschiefer, aus welchem die Nasimskaja Gora besteht, wird hier von einem Lager von körnigem Kalkstein durchsetzt. Der Kalkstein streicht NS und fällt fast saiger. Auf den Berührungsflächen des Kalkspaths und Chloritschiefers, nicht selten auch im Kalkspathe und Chloritschiefer selbst, finden sich nachstehend verzeichnete Mineralien, die durchgängig durch Grösse und Schönheit ihrer Krystalle, so wie durch Reinheit ihrer Mischung ausgezeichnet sind. Sie werden durch Tagarbeit und Sprengen gewonnen.

1) Krystallisirter Chlorit.
2) Schwarzer, Brauner, Rother, Grüner — Granat.
3) Grüner Zoisit, Pistazit, Bucklandit — Epidot.
4) Bagrationit.
5) Weisser, Grüner — Strahlstein.
6) Vesuvian.
7) Weisser, Grüner — Diopsid.
8) Weisser Apatit.
9) Krystallisirtes Magneteisen.
10) Weisser, Gelber — Titanit.
11) Weisser, Schwarzer — Perowskit.
12) Krystallisirter Rutil.
13) Krystallisirter Chondrodit.

Der grüne Zoisit von Achmatowsk bildet ebenfalls tafelförmige Krystalle, die gewöhnlich in Drusen auf Chloritschiefer aufgewachsen sind. Die Krystalle erreichen oft eine bedeutende

Digitized by Google

Grösse, sie sind manchmal mehrere Zoll lang und breit. Gewöhnlich sind sie jedoch von mittlerer Grösse. Die Combinationen bestehen aus den Flächen *M*, *T*, *r*; auch aus den Flächen *T*, *r*, *s*, von denen *M* und *T* vorwalten und die breiten Flächen der Tafeln bilden. Von Octaëderflächen kommen gewöhnlich *n* und *z* vor. An einigen Krystallen zeigten sich auch die Flächen des Octaëders *u E*. Farbe graugrün, auch ölgrün. An den Kanten durchscheinend bis halb durchsichtig. Bruch versteckt blättrig, in's Dichte und Splittrige. Glasglanz zum Fettglanz geneigt. Härte 6,0.

Ich habe zwei Varietäten des grünen Zoisits dieses Fundorts untersucht; nämlich: Nro. 1. In grossen tafelförmigen Krystallen mit vorwaltenden *M* Flächen. Schwach an den Kanten durchscheinend. Graugrün. Spec. Gew. 3,33.

Nro. 2. In stark durchscheinenden, ölgrünen, tafelförmigen Krystallen von mittlerer Grösse, mit vorwaltenden *T* Flächen. Spec. Gew. 3,34.

Nro. 1 gab:		Sauerstoff:		Proportion:	Angenommen:
Wasser	0,29				
Kohlensäure	2,64	1,91			
Kieselsäure	37,32	19,38	= 21,29	3,04	3
Thonerde	22,85	10,64			
Eisenoxyd	11,56	3,46	= 14,10	2,01	2
Eisenoxydul	1,86	0,41			
Kalk	22,03	6,30	= 7,00	1	1
Magnesia	0,77	0,29			
	99,32.				

Nro. 2 gab:		Sauerstoff:		Proportion:	Angenommen:
Wasser	0,77				
Kohlensäure	2,73	1,97			
Kieselsäure	36,45	18,90	= 20,87	2,93	3
Thonerde	24,92	11,62			
Eisenoxyd	9,54	2,86	= 14,48	2,03	2
Eisenoxydul	3,25	0,71			
Kalk	22,45	6,40	= 7,11	1	1
	100,11.				

3) Grüner Zoisit von der Schumnaja.

Dieses Mineral findet sich ebenfalls in der Nähe des Ural, 8 Werst von der Eisensteingrube Achtenskoi, im Thale der Schumnaja, zwischen der Jurma und dem grossen Taganaï. Es ist eingewachsen in Milchquarz, der seinerseits nesterweis in Granit vorkommt.

Digitized by Google

Der grüne Zoisit von der Schumnaja bildet grosse prismatische Krystalle mit den Flächen: *M, T, r, s* und *l;* auch derbe Massen mit stengliger Absonderung. Die Endflächen waren an den Krystallen, die mir zu Gesicht kamen, stets verbrochen.

Die Oberfläche der Krystalle ist gewöhnlich matt; doch finden sich auch Exemplare mit stark glänzender Oberfläche. Letztere haben stets dunklere Farbe als erstere. Bruch matt, uneben, versteckt blättrig. Glasglanz in Fettglanz übergehend. Durchscheinend. Graugrün; die glänzenden Krystalle olivengrün. Härte 6,0. Spec. Gew. 3,43.

Dieser grüne Zoisit bestand aus:

		Sauerstoff:		Proportion:	Angenommen:
Wasser	0,34				
Kohlensäure	1,90	1,37	= 20,78	2,98	3
Kieselsäure	37,47	19,41			
Thonerde	24,09	11,25	= 14,43	2,07	2
Eisenoxyd	10,60	3,18			
Eisenoxydul	2,81	0,61	= 6,96	1	1
Kalk	22,19	6,35			
	99,40.				

Anhang: Pistazit.

Mit dem Namen Pistazit bezeichne ich grüne Epidote, deren Zusammensetzung *nicht* der Formel: $3\ \dot{R}_2\ \ddot{S}i + \ddot{\ddot{R}}_2\ \ddot{S}i_3$ entspricht. Die Zusammensetzung der Pistazite ist übrigens sehr abweichend. Die meisten können betrachtet werden als Combinationen der heteromeren Molecüle: $(3\ \dot{R}_2\ \ddot{S}i + 2\ \ddot{\ddot{R}}_2\ \ddot{S}i_3)$ und $(2\ \dot{R}_2\ \ddot{S}i + \ddot{\ddot{R}}_2\ \ddot{S}i_3)$. Doch kommen nicht selten auch Pistazite vor, welche die Mischung der reinen Bucklandite haben. Der von Kühn untersuchte Pistazit von Geier im Erzgebirge kann sogar als ein Allanit betrachtet werden, in dem das Ceroxydul und die Lanthanerde vollständig durch Kalkerde ersetzt wurden. Da es aber bis jetzt nicht möglich ist, die so verschiedene stöchiometrische Constitution der Pistazite an ihrer physikalischen Beschaffenheit zu erkennen; so wäre es auch unnütz, sie nach Maassgabe ihrer verschiedenen chemischen Zusammensetzung mit verschiedenen Namen zu bezeichnen. Ich fasse daher alle grünen Epidote, deren stark geglühtes Pulver von warmer Salzsäure nur unvollständig gelöst wird, oder deren Formel von der der Zoisite abweicht, unter dem allgemeinen Namen von Pistazit zusammen.

Digitized by Google

1) Pistazit von Arendal.

Der Pistazit dieses Fundortes bildet gewöhnlich grosse schwärzlich-grüne prismatische Krystalle, mit den Flächen: *M*, *T*, *r*, *l*, *n* und *u*. Uebrigens ist derselbe schon so bekannt, dass ich ihn nicht erst weiter zu beschreiben brauche. Nur muss ich noch bemerken, dass die zur Untersuchung verwendete Probe glasigen Bruch hatte und stark durchscheinend war. Spec. Gew. 3,49. Man erhielt:

		Sauerstoff:		Proportion:	Angenommen:
Wasser	0,55				
Kohlensäure	2,31	1,66			
Kieselsäure	36,79	19,09	= 20,75	2,87	2,875
Thonerde	21,24	9,92			
Eisenoxyd	12,96	3,88	= 13,80	1,91	1,875
Eisenoxydul	5,20	1,14			
Kalk	21,27	6,08	= 7,22	1	1
	100,32.				

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$2\,(3\,\dot{R}_2\,\frac{\ddot{S}i}{\ddot{C}} + 2\,\ddot{R}_2\,\ddot{S}i_3) + (2\,\dot{R}_2\,\frac{\ddot{S}i}{\ddot{C}} + \ddot{R}_2\,\ddot{S}i_3)$$

oder einer Verbindung von 2 Atomen Zoisit und 1 Atom Bucklandit.

Dieselbe Zusammensetzung haben auch die in folgender Zusammenstellung erwähnten und von verschiedenen Chemikern untersuchten Pistazite.

	Arendal.			Dauphiné.	Penig, Sachsen.
	Rammelsb.	Geffken.	Kühn.	Kühn.	Kühn.
Kieselsäure	37,98	36,14	36,68	39,85	38,64
Thonerde	20,78	22,24	21,72	21,61	21,98
Eisenoxyd | Eisenoxydul	17,24	14,29	16,72	16,61	17,42
Kalkerde	23,74	22,86	23,07	22,15	21,95
Talkerde	1,11	2,38	0,53	0,30	0,27
Manganoxydul	—	2,12	—	—	—
	100,85	100,03	98,72	100,52	100,26.

2) Pistazit von Burowa.

Dieser Pistazit befindet sich 20 Werst südlich von Miask, in der Nähe des Dorfes Burowa, eingewachsen in Quarz.

Der Pistazit bildet in den Höhlungen des Muttergesteins oft recht schöne Drusen. Gewöhnlich sind die Krystalle treppenförmig gruppirt. Mitunter sind einzelne Prismen in den Quarz

Digitized by Google

eingewachsen. An andern Stellen nimmt das Mineral eine derbe Beschaffenheit an, mit körniger und stengliger Absonderung.

Die Form der Krystalle ist sehr einfach. Sie bestehen nur aus den Flächen *M, T, r, n, n'*.

Farbe der Krystalle schwärzlich-grün. Die derben Massen haben eine lichtere Farbe und sind licht pistaziengrün. Die Krystalle sind stark durchscheinend und haben einen glatten, glasartigen Bruch. Glasglanz. Härte 6,0. Spec. Gew. 3,35.

Die Zusammensetzung dieses Pistazits war:

		Sauerstoff:		Proportion:	Angenommen:
Wasser	0,67				
Kohlensäure	0,89	0,64	= 19,76	2,70	2,75
Kieselsäure	36,87	19,12			
Thonerde	18,13	8,45	= 12,71	1,74	1,75
Eisenoxyd	14,20	4,26			
Eisenoxydul	4,60	0,99			
Kalk	21,45	6,14	= 7,29	1	1
Magnesia	0,40	0,14			
Natron	0,08	0,02			
Borsäure	geringe Menge				
	97,29.				

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$2\,(3\,\dot{R}_2\,\frac{\ddot{S}i}{\ddot{C}} + 2\,\ddot{R}_2\,\ddot{S}i_3) + 3\,(2\,\dot{R}_2\,\frac{\ddot{S}i}{\ddot{C}} + \ddot{R}_2\,\ddot{S}i_3),$$

oder einer Verbindung von 2 At. Zoisit und 3 At. Bucklandit.

3) Pistazit von Werchneiwinsk (Puschkinit).

Dieses Mineral findet sich auf der Westseite des Urals in der Gegend von Werchneiwinsk, nördlich von Katharinenburg. Es wurde zuerst vom Herrn Professor Wagner in Kasan untersucht, für eigenthümlich gehalten und Puschkinit genannt. Herr Obristlieutenant und Professor Osersky in St. Petersburg bewies dagegen, dass dieses Mineral Epidot sei. Dasselbe folgte auch aus den Messungen des Herrn Dr. Auerbach. Dagegen lässt sich nicht läugnen, dass der bei Epidoten so ungewöhnliche Lithion-Gehalt dieses Minerals, so wie sein Dichroïsmus, dasselbe zu einer sehr ausgezeichneten Varietät stempeln, für welche man den Namen Puschkinit beibehalten könnte.

Die Krystalle haben einen prismatischen Habitus mit sehr unregelmässiger Ausbildung der Flächen. Gewöhnlich bilden sie ungleichseitige vierseitige Prismen. Die stumpfen Seitenkanten

Digitized by Google

sind oft abgerundet. Dabei sind die Prismen der Länge nach gestreift oder gefurcht und von schilfähnlichem Ansehen. Exemplare mit Endflächen sind sehr selten. Einige regelmässig ausgebildete Krystalle, die ich der gütigen Mittheilung des Herrn Professor Tschurowsky verdankte, waren Zwillinge, mit der gemeinschaftlichen Fläche *T*. Sie bestanden aus den Flächen *M*, *T*, *r* und in der Endigung aus der Längsfläche *P*, den Flächen der Octaëder *n* und *u* und eines schiefen Prisma *h*. (Fig. 4.)

Fig. 4.a.

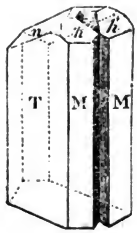
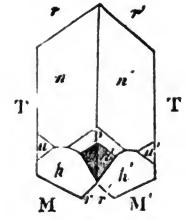


Fig. 4.b.



Herr Dr. Auerbach fand folgende Verhältnisse:

$P = (\infty a : b : \infty c)$ $\quad h : M = 140^{o}\ 30'$

$h = (a : 2b : \infty c)$ $\quad u : T = 144^{o}\ 23'$

$u = (a' : 2b : c)$ $\quad M : M' = 129^{o}\ 11'$

$n = (a : b : c)$.

Der Pistazit von Werchneiwinsk ist durch seinen Dichroïsmus ausgezeichnet. Wenn man einen Krystall gegen das Licht hält und dabei um seine Axe dreht, so erscheint er bald roth, bald grün gefärbt. Roth erscheint er, wenn das Licht den Krystall in der Richtung der scharfen Seitenkanten, grün, wenn es ihn in der Richtung der stumpfen Seitenkanten durchdringt.

Bei reflectirtem Lichte sind die Puschkinite olivengrün. Bruch glasartig. Glasglanz. Härte 6,0. Spec. Gew. 3,43.

Nach Wagner besteht der Puschkinit aus:

Digitized by Google

Kieselsäure	38,885
Thonerde	18,850
Eisenoxyd Eisenoxydul	16,340
Kalk	16,000
Magnesia	6,100
Manganoxydul	0,260
Natron	1,670
Lithion	0,460
	98,565.

Ich habe mich ebenfalls von dem bei den Epidoten sonst nicht vorkommenden Lithion-Gehalt dieses Minerals überzeugt. Ausserdem enthält der Puschkinit eine geringe Menge Borsäure. Als Resultat der Analyse erhielt ich:

				Sauerstoff:	Proportion:	Angenommen:
Wasser	0,65					
Kohlensäure	0,79	0,57	=	20,01	2,69	2,75
Kieselsäure	37,47	19,44				
Thonerde	18,64	8,68	=	12,92	1,74	1,75
Eisenoxyd	14,15	4,24				
Eisenoxydul	2,56	0,56				
Kalk	22,06	6,29	=	7,43	1	1
Natron mit ger. Menge Lithion	2,28	0,58				
Borsäure	geringe Menge					
	98,60.					

Der Puschkinit hat also dieselbe stöchiometrische Constitution wie der Pistazit von Burowa. Er besteht ebenfalls aus 2 Atomen Zoisit und 3 At. Bucklandit.

4) Pistazit von Bourg d'Oisans in der Dauphiné.

Die zu nachstehender Analyse verwandte Probe dieses bekannten Pistazits bestand aus einer plattenförmigen Druse mit senkrecht auf einer gemeinschaftlichen Ebene stehenden prismatischen Krystallen.

Die Prismen waren bündel- und büschelförmig verwachsen und zeigten die gewöhnlichen Flächen. In der Endigung fand sich sehr vorherrschend, bei manchen Krystallen ausschliesslich, die Längsfläche *P* und ausser ihr, sehr untergeordnet, nur noch die Flächen *n* und *u*.

Die Krystalle hatten eine olivengrüne Farbe, waren glänzend, von Glasglanz, stark durchscheinend bis durchsichtig. Bruch theils matt und uneben, theils glänzend und glasartig. Härte 6,0. Spec. Gew. 3,38.

Dieser Pistazit bestand aus:

Digitized by Google

		Sauerstoff:	Proportion:
Wasser	0,46		
Kohlensäure	1,22	0,89	
Kieselsäure	37,60	19,53	= 20,42	2,59
Thonerde	18,57	8,67	= 12,68	1,62
Eisenoxyd	13,37	4,01	
Eisenoxydul	5,55	1,23	
Kalk	21,19	6,06	= 7,83	1
Magnesia	1,40	0,54	

Die Zusammensetzung dieses Pistazits nähert sich also schon sehr der Zusammensetzung des reinen Bucklandits, in welchem sich die Sauerstoff-Mengen von $\dot{R}$, $\ddot{R}$ und $\ddot{S}i$ verhalten wie 1 : 1,5 : 2,5. Seine Formel wäre also: $2\,\dot{R}_2\,\ddot{S}i + \ddot{R}_2\,\ddot{S}i_3$.

5) Pistazit von Achmatowsk.

Dieser Pistazit ist ein sehr schönes Mineral, ausgezeichnet durch Glanz, Mannigfaltigkeit und scharfe Ausprägung der Flächen, hohen Grad von Durchsichtigkeit und schöne Farbe. Er ist gewöhnlich aufgewachsen auf Chloritschiefer, häufig auch eingewachsen in Kalkspath. Die Krystalle sind mittlerer Grösse, bis 1 Zoll lang, oft auch klein, von der Grösse der Erbsen.

Der Habitus der Krystalle ist kurz säulenförmig. Vorwaltende Flächen des Prisma: *r, M, s, T.* In der Endigung finden sich, ausser den sehr entwickelten Octaëderflächen *n z*, noch die Flächen: *o, q* und *g*.

Der Pistazit von Achmatowsk bildet sehr häufig Zwillinge. Ausserdem hat dieser Pistazit lebhaften Glasglanz. Bruch theils uneben, versteckt blättrig und körnig, theils glatt und glasartig. Durchsichtig. Grasgrün. Härte 6,0. Spec. Gew. 3,39.

Ich habe zwei Analysen mit einer zuvor gemischten Probe dieses Pistazits ausgeführt.

Nro. 1 gab:		Sauerstoff:	Proportion:	Angenommen:
Wasser	0,59			
Kohlensäure	1,61	1,15	
Kieselsäure	36,87	19,14	= 20,29	2,55	2,50
Thonerde	18,72	8,73	= 12,43	1,56	1,50
Eisenoxyd	12,34	3,70	
Eisenoxydul	2,20	0,48	
Kalk	24,79	7,09	= 7,95	1	1
Magnesia	0,39	0,15	
Natron	0,91	0,23	
Borsäure	geringe Menge		
	98,42.		

Digitized by Google

Nro. 2 gab:		Sauerstoff:		Proportion:	Angenommen:
Wasser	0,59				
Kohlensäure	1,61	1,15			
Kieselsäure	37,38	19,41	= 20,56	2,58	2,50
Thonerde	18,25	8,50			
Eisenoxyd	12,31	3,69	= 12,19	1,53	1,50
Eisenoxydul	2,20	0,48			
Kalk	24,72	7,08			
Magnesia	0,39	0,15	= 7,94	1	1
Natron	0,91	0,23			
Borsäure	geringe Menge				
	98,36.				

Die Mischung des Pistazits von Achmatowsk entspricht also der Formel: $2\ \dot{R}_2\ \ddot{S}i + \ddot{R}_2\ \ddot{S}i_3$.

6) Pistazit von Geier im Erzgebirge.

Die ganz ungewöhnliche Zusammensetzung dieses grüngelben Pistazits haben wir durch Kühn kennen gelernt. Derselbe besteht aus:

		Sauerstoff:		Proportion:	Angenommen:
Kieselsäure	40,57	21,01		2,18	2
Thonerde	14,47	6,72	= 10,75	1,11	1
Eisenoxyd	13,44	4,03			
Kalkerde	30,00	8,58	= 9,62	1	1
Talkerde	2,76	1,04			

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel: $3\ \dot{R}_2\ \ddot{S}i + \ddot{R}_2\ \ddot{S}i_3$.

Der Pistazit von Geier hat also dieselbe Zusammensetzung wie Allanit und Cerin, nur mit dem Unterschiede, dass er kein Ceroxydul und keine Lanthanerde enthält. Dieses Factum ist sehr merkwürdig und erklärt die sonst so auffallende Erscheinung, dass die Orthite dieselbe Form haben wie Epidot. Denn wenn es Epidote giebt mit der Formel: $3\ \dot{R}_2\ \ddot{S}i + \ddot{R}_2\ \ddot{S}i_3$, so müssen auch die nach derselben Formel zusammengesetzten Orthite die Form des Epidots besitzen, weil Ċe und L̇n isomorph sind, nicht allein mit Ẏ, sondern auch mit Ṁg, Ċa, Ḟe etc.

Die Zusammensetzung des Pistazits von Geier entspricht aber auch der Zusammensetzung des Granats. Der Granat kann also auch die Form des Epidots annehmen. Da nun auch viele Orthite die Zusammensetzung des Granats haben, so würden auch Orthite in der Form des Granats, mithin cerhaltige Granate vorkommen können.

Digitized by Google

Art. II. Bucklandit.

Der Bucklandit von Achmatowsk, von dem wir allein nähere Kenntniss der Zusammensetzung besitzen, wird durch Epidotform, schwarze Farbe und Zusammensetzung nach der Formel $2\,\dot{R}_2\,\ddot{S}i + \ddot{R}_2\,\ddot{S}i_3$ charakterisirt. Er könnte nur mit Mangan-Epidot oder Orthit verwechselt werden, unterscheidet sich aber leicht von diesen Mineralien durch fehlenden Gehalt von Manganoxyd und Ceroxydul.

Ausser zu Achmatowsk finden sich Bucklandite zu Arendal und am Laacher-See.

1) Bucklandit von Arendal.

Sehr kleine Krystalle dieses Minerals finden sich auf der Neskielgrube zusammen mit schwarzer Hornblende und Kalkspath.

Farbe dunkel schwärzlich-braun. Undurchsichtig. Härter als Augit.

In Betreff der Winkel dieses Minerals sind die Angaben der Krystallographen abweichend. Nach G. Rose sind sie fast ganz übereinstimmend mit Epidot.

2) Bucklandit vom Laacher-See.

In den glasigen Feldspath-Gesteinen der Umgebungen des Laacher-Sees finden sich kleine glänzende schwarze Krystalle, deren Abmessungen nach G. Rose vollkommen mit denen des Epidots übereinstimmen.

3) Bucklandit von Achmatowsk.

Der Bucklandit findet sich hier sehr selten. Er kommt in einzelnen Krystallen vor, eingewachsen in Kalkspath und in Begleitung von Granat und Diopsid.

Bisher wurde dieses Mineral für schwarzen Sphen gehalten, mit dem es in der That rücksichtlich seiner äusseren Beschaffenheit auf den ersten Blick mehr Aehnlichkeit zu haben scheint als mit Epidot. Es ist daher wahrscheinlich, dass es sich in manchen Sammlungen unter der Bezeichnung von ***schwarzem Sphen*** aus Achmatowsk finden wird.

Diese Ansicht hält jedoch nicht Stich, sobald man das Mineral näher untersucht. Namentlich zeigen sich bei der Abmes-

Digitized by Google

sung sogleich grosse Unterschiede in den Winkeln dieses Minerals und des Sphens. Wir, Auerbach und ich, kamen daher gemeinschaftlich zu dem Resultate, dass dieses Mineral kein Sphen, sondern schwarzer Epidot oder Bucklandit sei.

Die Form dieser Bucklandite ist die des Epidots mit fast vollkommen verdrängtem Prisma. Von den sonst so vorherrschenden Schiefendflächen finden sich nur noch Spuren von *P*. Dagegen treten die Octaëderflächen *n* *z* überwiegend auf. Ausserdem findet sich das verticale Prisma *o* und die schiefen Prismen *q* und *y*. (Fig. 5.)

Fig. 5.a.

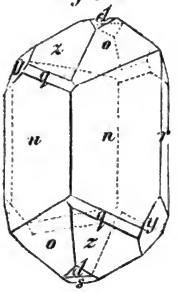
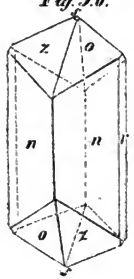


Fig. 5.b.



Die Krystalle sind von mittlerer Grösse, $\frac{1}{4}$ bis $\frac{3}{4}$ Zoll lang und scharf ausgeprägt. Die Flächen sind theils glatt und glänzend, theilz matt und gestreift. Farbe schwarz. Glasglanz, der sich auf dem Bruche dem Fettglanze nähert. Bruch versteckt blättrig in's Körnige. Schwach an den Kanten durchscheinend bis undurchsichtig. Härte 6,0. Spec. Gew. 3,51. Giebt ein graues Pulver.

Bei der Analyse gab der Bucklandit von Achmatowsk:

		Sauerstoff:		Proportion:	Angenommen:
Wasser	0,68				
Kohlensäure	0,32	0,23			
Kieselsäure	36,97	19,15	= 19,38	2,45	2,5
Thonerde	21,84	10,18			
Eisenoxyd	10,19	3,06	= 13,24	1,63	1,5
Eisenoxydul	9,19	2,02			
Kalk	21,14	6,03	= 8,05	1	1
	100,33.				

Digitized by Google

Die Formel des Bucklandits von Achmatowsk ist also:

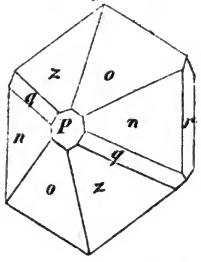
$$2\,\dot{R}_2\,\ddot{S}i + \ddot{R}_2\,\ddot{S}i_3.$$

Eine ganz ähnliche Beschaffenheit wie der eben beschriebene Bucklandit von Achmatowsk hatte ein Epidot-Krystall, den G. Rose von H. Capitän Rokscharoff erhielt und der offenbar ebenfalls aus Achmatowsk stammte.

Dieser Krystall war etwa einen halben Zoll lang, hatte dunkel schwärzlich-grüne Farbe, war nur in geringem Grade durchsichtig, nämlich nur schwach an den Kanten und zwar bei Kerzenlicht mit rother Farbe durchscheinend.

Der Krystall hatte das Ansehen eines Hexagon-Dodecaëders. (Fig. 6.)

Fig. 6.



Doch überzeugte sich G. Rose, dass die Basis desselben Winkel von 128° 19′; 115° 24′ und 116° 17′ hatte. Diese Winkel entsprechen mithin den Epidot-Winkeln:

$$M : T = 115^\circ\,24'$$
$$T : r = 128^\circ\,19'$$
$$r : M = 116^\circ\,17'.$$

Von den Schiefendflächen waren nur noch Spuren von *r* übrig. Die anderen Flächen bestanden aus *n*, *z*, *o*. Untergeordnet fand sich noch das schiefe Prisma *q*.

Diese Flächen waren zu einander unter ungefähr folgenden Winkeln geneigt:

$$n : z = 151^\circ$$
$$z : o = 145\tfrac{1}{2}^\circ$$
$$o : n = 146^\circ.$$

Digitized by Google

B. Cerhaltige Epidote oder Orthite.

Orthite sind cerhaltige schwarze Mineralien, die gewöhnlich derb vorkommen und zwar entweder in abgerundeten oder eckigen Stücken oder in strahligen Massen.

Sehr selten finden sich die Orthite krystallisirt. Die Krystalle bilden rhombische Prismen mit abgestumpften scharfen Seitenkanten. Die Winkel, unter denen die beiden schmalen Flächen zu der breiteren geneigt sind, betragen $128\frac{1}{2}^{o}$ und $115\frac{1}{2}^{o}$.

Die Enden der Orthit-Prismen sind gewöhnlich verbrochen oder gar nicht ausgebildet. Doch fand G. Rose beim Cerin Endflächen, die unter Winkeln von 110° und 70° gegen einander geneigt waren.

Ich besitze Krystalle von Ural-Orthit mit Endflächen, die auf die breiten Seitenflächen des Prisma's gerade aufgesetzt sind, unter Winkeln von 125° und $144\frac{1}{2}^{o}$. Diese Flächen würden also mit einander Winkel von 110° und 71° bilden, also den Winkeln der Endflächen des Cerins entsprechen.

Diese eben angegebenen Winkel der Orthite stimmen sehr genau überein mit den Winkeln ähnlicher Flächen der Epidote. Es betragen nämlich die Winkel der Epidot-Flächen:

$T : M = 115^{o}\ 20'$ $T : z = 125^{o}$ $z : z = 110^{o}$

$T : r = 128^{o}\ 20'$ $T : u = 144^{o}\ 20'$ $u : u = 71^{o}\ 20'$.

Die Uebereinstimmung der Winkel der Orthite mit denen der Epidote ist also so vollkommen wie möglich. Und diess ist der Grund, weshalb ich vorschlage, die Orthite mit den Epidoten zu einer, durch Gleichheit der Form, Aehnlichkeit der Zusammensetzung und bei einigen Gliedern sogar durch täuschende Uebereinstimmung der physikalischen Beschaffenheit (Bucklandit und Orthit) charakterisirten Mineralgruppe zu vereinigen.

In Betreff der chemischen Zusammensetzung stimmen die Orthite der entlegensten Fundörter oft auf eine überraschende Weise überein. Nur in einzelnen Fällen werden Ceroxydul und Lanthanerde, auch wohl Kalk, durch Yttererde und umgekehrt, in anderen Fällen auch Thonerde durch Eisenoxyd vertreten. Aber im Wasser-Gehalte zeigen die Orthite, wie ich schon zu Anfange dieser Abhandlung bemerkt habe, bedeutende Unterschiede, weshalb ich dieselben auch nach dieser charakteristischen Verschiedenheit in sieben verschiedene Species eintheilen werde. Nämlich in:

Digitized by Google

1) Allanit oder wasserfreier Orthit.
   a) Cerin.
   b) Gemeiner Allanit.
2) Ural-Orthit mit 2 % Wasser.
3) Gemeiner Orthit mit 3½ % Wasser.
4) Fahlun-Orthit mit 5 % Wasser.
5) Finbo-Orthit mit 8,7 % Wasser.
6) Xanthorthit mit 11,4 % Wasser.
7) Pyrorthit mit 31 % Bitumen.

Obgleich wir sehr zahlreiche Analysen von Orthiten besitzen, so ist ihre stöchiometrische Constitution doch noch dunkel. Es ist nämlich unmöglich, diese Analysen einer Berechnung zu unterwerfen, weil die Orthite das Eisen in zwei verschiedenen Oxydationszuständen, nämlich als $\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}$ und $\ddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}$, enthalten und weil bei den Analysen dieser Umstand nicht berücksichtigt wurde. Im Ural-Orthit fand ich 8,23 % Eisenoxydul auf 7,66 % Eisenoxyd.

Die Proportionen des Sauerstoffs von $\dot{\mathrm{R}}$, $\ddot{\mathrm{R}}$ und $\ddot{\mathrm{S}}\mathrm{i}$ betrugen: 1 : 1 : 2, also dieselbe Proportion wie in dem Pistazit von Geier. Ob sich aber diese Proportion auch in den anderen Orthiten wiederfinde, oder ob sie, wie es wahrscheinlicher ist, eben so wie bei den Epidoten wechseln könne, diess auszumitteln, muss künftigen Untersuchungen überlassen bleiben.

I. Allanit oder wasserfreier Orthit.

a) Cerin.

Dieses Mineral findet sich auf der Bastnäs-Grube zu Riddarhyttan zusammen mit Cerit, Hornblende und Kupferkies.

Es bildet krystallinische Massen, mitunter auch Krystalle. Letztere sind oft in Kupferkies eingewachsen.

Die Krystalle bilden nach G. Rose geschobene vierseitige Prismen von 128°. An den Enden finden sich, ausser anderen Flächen, zwei Zuschärfungen von 110° und 70°. G. Rose ist der Meinung, dass die Krystallform des Cerins mit der des Allanits übereinstimme. Die angegebenen Winkel entsprächen also den Epidotflächen *T, r, z, u*. Farbe des Cerins bräunlichschwarz. Strich und Pulver graubraun. Matter Fettglanz. Bruch

Digitized by Google

uneben in's Körnige und Muschlige. Undurchsichtig. Härte 6,0. Spec. Gew. nach Hisinger 3,77 — 3,80.

Vor dem Löthrohre schmilzt das Cerin unter Kochen zu einem schwarzen Glase. Mit den Flüssen giebt es Reaction von Eisen und Kieselerde.

Das Cerin besteht aus:

	Scheerer.	Hisinger.
Kieselsäure	32,06	30,17
Thonerde	6,49	11,31
Eisenoxyd } Eisenoxydul }	25,26	20,72
Ceroxydul } Lanthanerde }	23,80 / 2,45	28,19
Kalkerde	8,08	9,12
Talkerde	1,16	—
Kupferoxyd	—	0,87
Wasser	0,60	—
	99,90.	100,38.

b) Gemeiner Allanit.

Zum Allanit gehören, ausser den Orthiten von Jotun-Fjeld und Snarum, die bereits Scheerer wegen ihres fehlenden Yttererde-Gehalts zum Allanit rechnete, auch noch der Orthit von Fille-Fjeld, da er nur 0,52 % Wasser enthält, welches als hygroskopisch betrachtet werden kann. Dagegen ist der ursprüngliche Allanit von Grönland, da er 3 — 4 % Wasser enthält, gemeiner Orthit.

Die Charaktere der Allanite von Fille-Fjeld, Jotun-Fjeld und Snarum in Norwegen sind nach Scheerer folgende:

1) Allanit von Fille-Fjeld.

Ueber das Vorkommen dieses Minerals ist weiter nichts bekannt, als dass es sich in der Nähe eines hohen Gebirgs-Rückens, des Fille-Fjeld, in Norwegen finde.

Pechschwarz. Pulver grau. Derb. Glasglanz zum Fettglanz geneigt. Bruch unvollkommen muschlig. Nur in den feinsten Splittern durchscheinend. Härte 6,0. Spec. Gew. 3,63 — 3,65.

Vor dem Löthrohre unter schwachem Blasenwerfen zum schwarzen Glase schmelzend. Giebt mit den Flüssen Reaction von Eisen und Kieselsäure.

Digitized by Google

2) Allanit von Jotun-Fjeld.

Dieser Fundort von Allanit wurde von Keilhau entdeckt und später von Scheerer besucht und beschrieben.

Der Allanit findet sich hier, in der Nähe der Mündung der Mjelka-Elf in den Bygdin-See, in einem phorphyrartigen Gesteine, in einer gangartigen Ausscheidung von Albit. Er bildet Körner von der Grösse der Haselnüsse und kleiner, die zuweilen reihenförmig geordnet sind.

Die äusseren Eigenschaften und das Löthrohrverhalten dieses Allanits sind ganz gleich dem vorigen. Spec. Gew. 3,53—3,54.

3) Allanit von Snarum.

Scheerer fand dieses Mineral etwa eine Viertel-Meile von dem bekannten Fundorte des Rutils und Apatits auf Snarum. Der Allanit findet sich hier in eckigen Körnern in einer Ausscheidung von krystallinischem Albit, zugleich mit Quarz, grüner Hornblende und Apatit.

Matter Fettglanz. Bruch uneben in's Körnige. Undurchsichtig. Sonst wie die vorigen. Spec. Gew. 3,79.

Scheerer erhielt bei der Analyse dieser Allanite folgende Resultate:

	Snarum.		Jotun-Fjeld.		
	a.	b.	a.	b.	Fille-Fjeld.
Kieselsäure	35,75	34,00	35,15	34,69	34,93
Thonerde	15,49	16,40	16,28	15,58	14,26
Eisenoxyd, Eisenoxydul	15,19	15,51	15,55	14,42	14,90
Ceroxydul, Lanthanerde	19,96	Ċe 13,73 L̇n 7,80	13,34 5,80	19,65	21,43
Kalkerde	11,25	11,75	12,02	11,90	10,42
Talkerde	0,77	0,56	0,78	1,09	0,86
Yttererde (Ẏ)	—	—	—	—	1,91
Manganoxydul	—	—	0,98	1,55	0,85
Wasser	—	—	0,50	0,52	0,52
	98,41	99,75	100,40	99,40	100,08.

II. Ural-Orthit.

Ich habe dieses Mineral bereits im Jahre 1841 im Bulletin der hiesigen Gesellschaft der Naturforscher beschrieben. Ich erhielt damals dasselbe unter dem Namen von Tschewkinit aus Miask; doch erkannte ich an seinem geringen spec. Gew., dass

es kein Tschewkinit sein könne. Bei der näheren Untersuchung ergab es sich, dass dieses Mineral ein Orthit sei, der sich jedoch von den anderen bis dahin bekannten Orthiten wesentlich durch seinen geringen Wasser-Gehalt unterschied, weshalb ich ihn, um zugleich anzudeuten, dass er in der Nähe des Ural vorkomme, Ural-Orthit nannte.

Seitdem ist dasselbe Mineral, aber immer unter dem Namen von Tschewkinit, von Ulex in Hamburg und Choubine in St. Petersburg untersucht worden. Da also der Ural-Orthit noch bis jetzt mit Tschewkinit verwechselt wird, so ist es nöthig, abermals auf den Unterschied der äusseren Charaktere beider Mineralien aufmerksam zu machen.

Der ächte Tschewkinit zeichnet sich besonders durch sein höheres spec. Gew. von 4,50 aus, während der Ural-Orthit bei mehr denn 20 Wägungen, die ich mit ihm anstellte, zwischen 3,4 und 3,6 schwankte, letztere Schwere aber nie übertraf. Ausserdem ist der Tschewkinit ausgezeichnet durch seinen glatten, glasartigen, flachmuschligen Bruch, seinen starken, zwischen Glas- und Metallglanz stehenden Glanz auf den Bruchflächen und sein Löthrohr-Verhalten. Beim Erhitzen schwillt nämlich der Tschewkinit vor dem Schmelzen stark auf, wie manche schwedische Orthite. Der Ural-Orthit dagegen verändert sich bei geringeren Hitzegraden gar nicht; er schwillt also auch nicht auf. Bei stärkerer Hitze schmilzt er an den Kanten zu einem blasigen Glase, wobei er blumenkohlähnliche Auswüchse bildet. Der Bruch des Ural-Orthits ist uneben und kleinmuschlig; sein Glanz neigt sich zum Fettglanz.

Der ächte Tschewkinit ist ein ausserordentlich seltenes Mineral. Ich erhielt denselben zufällig und ohne Bezeichnung mit einigen anderen Mineralien, die mir Hr. Major Schurokschin in Miask verehrte. Dieses Exemplar und das von Rose untersuchte sind vielleicht die einzigen, welche existiren; denn der ächte Tschewkinit ist den sibirischen Mineralogen bis jetzt noch nicht zu Gesicht gekommen. Alle Stücken, die bisher unter dem Namen Tschewkinit versandt wurden, sind daher Ural-Orthit. Auch habe ich vergebens in den von mir gesehenen Sammlungen nach Tschewkinit gesucht. Dass übrigens der Tschewkinit aus der Gegend von Miask stamme, ist keinem Zweifel unter-

Digitized by Google

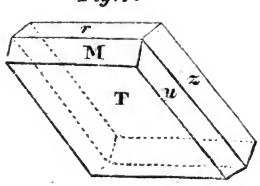
worfen; dagegen ist die Grube, auf der er einbricht, bis jetzt noch nicht bekannt.

Der Ural-Orthit kommt an mehreren Puncten der Umgebungen des Ilmen-Sees bei Miask vor. Am häufigsten und in den grössten Massen findet er sich auf der Ural-Orthit-Grube Nro. 1. Er ist stets eingewachsen in Miascit und wird begleitet von Zirkon.

Der Ural-Orthit bildet eckige, auch abgerundete Stücke von verschiedener Grösse. Faustgrosse Stücke sind häufig; doch kommen auch kopfgrosse und mehrere Pfund schwere Massen vor. Auf der Oberfläche sind diese Massen stets mit einer, wahrscheinlich durch Verwitterung erzeugten, braunen erdigen Rinde überzogen. Auf dem Bruche sind sie übrigens stets frisch und glänzend.

Krystalle von Ural-Orthit sind erst in neuester Zeit vorgekommen und bis jetzt noch sehr selten. Ich besitze zwei dergleichen, nämlich einen kleineren und einen grösseren Krystall. Der kleinere Krystall ist $\frac{1}{2}$ Zoll lang, fast eben so breit und einige Linien dick. Er hat eine bräunlich-schwarze Farbe und glänzende, scharf begrenzte und daher gut messbare Flächen. Leider finden sich von Endflächen an diesem Krystalle nur Spuren der Fläche z, deren Lage und Neigung aber noch gut bestimmbar ist. Der grössere Krystall hat 2 Zoll Länge, $1\frac{1}{2}$ Zoll Breite und $\frac{1}{2}$ Zoll Dicke. Er ist um und um krystallisirt; aber die Flächen sind rauh und, nur mit Ausnahme der annähernden Neigung der Flächen $T : M$ und $T : u$, unmessbar. Doch giebt dieser Krystall ein vollkommen klares Bild der Lage aller Flächen. Demnach bilden sie anscheinend rechtwinklige und länglich-vierseitige Tafeln. Die breiten Flächen werden durch T, die schmalen Seitenflächen durch M und r und die Endflächen durch u und z gebildet. (Fig. 7.)

Fig. 7.



Die Abmessung gab folgende Winkel:

$T : M = 115\frac{1}{2}^{o}$ $T : u = 144\frac{1}{2}^{o}$ ungefähr.
$T : r = 128\frac{1}{2}^{o}$ $z : u = 90\frac{1}{2}^{o}$
$T : z = 125^{o}$ $r : M = 116^{o}$.

Die derben Ural-Orthit-Massen zeigen manchmal deutliche Spuren von Spaltbarkeit. Gewöhnlich ist aber ihr Bruch derb, uneben und kleinmuschlig. Der Glanz der Bruchflächen ist ein zum Fettglanz geneigter Glasglanz (Harzglanz). Farbe auf dem Bruche bräunlich-schwarz. Undurchsichtig oder an den äussersten Kanten etwas durchscheinend. Härte 6,0. Spec. Gew. 3,41—3,60. Giebt ein graues Pulver, welches beim Glühen an der Luft braun wird.

In Salzsäure löst sich das ungeglühte Mineral leicht und vollständig auf. Dagegen wird das geglühte Mineral dadurch nur unvollständig zerlegt.

Bei früheren Analysen gab der Ural-Orthit von Miask:

	Nach meinem Versuche:	Nach Choubine:	Nach Ulex:
Kieselsäure	35,49	34,90	33
Thonerde	18,21	11,45	18
Eisenoxyd } Eisenoxydul }	13,03	20,65	18
Ceroxydul	10,85	9,45 }	unbestimmt
Lanthanerde	6,54	6,90 }	
Yttererde	—	0,95	
Kalkerde	9,25	7,10	10
Magnesia	2,06	1,30 }	
Manganoxydul	2,37	2,88 }	unbestimmt
Wasser	2,00	2,00 }	
	99,80	Ti 1,65 }	
		99,23.	

Bei einer kürzlich besonders zur Bestimmung der verschiedenen Oxydations-Grade des Eisens angestellten neuen Analyse dieses Minerals habe ich abermals keine Spur von Yttererde darin finden können. Doch zeigten sich bei dieser neuen Probe auffallende Verschiedenheiten in den Proportionen der einzelnen Bestandtheile, die offenbar durch isomorphen Austauch bewirkt wurden. Ich erhielt nämlich aus einem Ural-Orthite mit einem spec. Gew. = 3,55:

Digitized by Google

		Sauerstoff:		Proportion:
Kieselsäure	34,472	17,85		12
Thonerde	14,362	6,64	= 8,93	6
Eisenoxyd	7,665	2,29		
Eisenoxydul	8,236	1,81		
Ceroxydul	14,791	2,19		
Lanthanerde	7,662	1,09	= 8,39	6
Kalk	10,201	2,91		
Magnesia	1,079	0,39		
Wasser	1,560	1,38		1
	100,028.			

Die Formel des Ural-Orthits ist also $(3\dot{R}_2\,\ddot{S}i + \ddot{\dot{R}}_2\,\ddot{S}i_3) + \dot{H}$.

Mit dieser Zusammensetzung stimmt auch sehr nahe die Zusammensetzung eines orthitähnlichen Minerals überein, welches sich zu Stockholm im Thiergarten findet und welches also auch Ural-Orthit ist. Dieses Mineral besteht nämlich nach Berlin aus:

Kieselsäure	33,05
Thonerde	15,29
Eisenoxyd Eisenoxydul	16,64
Ceroxydul Lanthanerde	20,55
Yttererde	1,18
Kalkerde	10,18
Magnesia	1,58
Wasser	1,24
	99,71.

III. Gemeiner Orthit.

Der gemeine Orthit zeichnet sich dadurch aus, dass er bei einer Zusammensetzung, die dem Ural-Orthite sehr nahe kommt, doppelt so viel Wasser enthält als letzterer. Wenn man annehmen könnte, dass die anderen Bestandtheile des gemeinen Orthits zu einander in denselben Proportionen ständen wie im Ural-Orthite, so würde der gemeine Orthit die Formel: $(3\,\dot{R}_2\,\ddot{S}i + \ddot{\dot{R}}_2\,\ddot{S}i_3) + 2\,\dot{H}$ erhalten. Doch ist es nöthig, vor der definitiven Annahme dieser Formel noch directe Versuche zur Bestimmung der verschiedenen Oxydations-Zustände des in diesem Minerale enthaltenen Eisens anzustellen.

1) Gemeiner Orthit von Werchoturie.

In dem Granite, welcher in der Stadt Werchoturie in Sibirien zu Tage steht, finden sich Krystalle eines schwarzen Minerals, dessen Natur von den drei Naturforschern, die dasselbe erwähnen, verschieden gedeutet wurde.

Digitized by Google

Erman hielt dieses Mineral für Gadolinit, Kupffer für Orthit und G. Rose für Bucklandit. Ich habe mich überzeugt, dass dieses Mineral krystallisirter gemeiner Orthit sei. Es enthält 3,4% Wasser, 16,5% Ceroxydul und Lanthanerde, 1,5% Yttererde etc. Es ist übrigens gar nicht zu verwundern, dass G. Rose dieses Mineral für schwarzen Epidot hielt, da seine Form mit der des Epidots übereinstimmt und da auch seine sonstige physikalische Beschaffenheit ganz der der schwarzen Epidote entspricht. Nur beim Erhitzen desselben im Glaskolben giebt es eine nicht unbeträchtliche Menge Wasser, woran man seine Verschiedenheit von dem Bucklandite leicht erkennen kann.

Besonders interessant wird dieses Mineral durch den Umstand, dass es stets krystallisirt, und zwar in messbaren Krystallen, vorkommt, und dass es sich sogar in Zwillingen findet, die bisher beim Orthit noch gar nicht beobachtet wurden. Doch hören wir, was G. Rose über die krystallographischen Verhältnisse dieses Minerals sagt:

„Die Krystalle kommen einfach und zwillingsartig zusammengewachsen vor, waren aber alle, so weit ich sie gesehen habe, an den Enden verbrochen. Die einfachen Krystalle bilden rhombische Prismen von 115½° mit schwach und schief abgestumpften scharfen Seitenkanten. Die Zwillings-Krystalle bilden breite sechsseitige Prismen, deren gemeinschaftliche Ebene parallel ihren breiten Seitenflächen, also durch die Kanten, die die schmalen Seitenflächen unter einander bilden, geht. Die breiten Seitenflächen machen mit den angrenzenden schmalen und demselben Individuum angehörigen Flächen Winkel von 115½° und von 128½°, die schmalen Seitenflächen in den Kanten, durch welche die gemeinschaftliche Ebene geht, Winkel von 129° auf der einen Seite und Winkel von 103° auf der andern Seite. Die gemeinschaftliche Ebene geht also, wie immer bei dem Epidot, parallel der Fläche *T* und die schmalen Flächen werden von den Flächen *M* und *r* gebildet."

Die Krystalle des Orthits von Werchoturie erreichen die Länge von einigen Zollen und die Breite und Dicke einiger Linien. Sie haben also den Habitus langer, schmaler und dünner Prismen. Sie sind eingewachsen in einen Granit von mittlerem Korne und darin ungleichmässig vertheilt. Am häufigsten finden sie sich auf gangartigen Ausscheidungen, einer weissen, albit-

Digitized by Google

ähnlichen Masse, und stets in Begleitung von kleinen, netten, scharf ausgeprägten und stark glänzenden Zirkonen mit vorwaltenden Dioctaëder-Flächen. Mitunter findet man Orthit-Krystalle mit aufgewachsenen Zirkonen.

Die Flächen der Orthit-Krystalle sind glatt und scharfkantig, aber wenig glänzend und matt. Sie können daher nur mit dem Anlege-Goniometer gemessen werden. Farbe schwarz. Bruch glänzend von Fettglanz. Härte 6,0. Spec. Gew. 3,48—3,66.

Vor dem Löthrohre schmilzt das Mineral zu einer schwarzen Schlacke. Im Kolben giebt es Wasser und mit den Flüssen Reaction von Eisen und Kieselsäure.

Als Resultat der Analyse erhielt ich:

Kieselsäure	32,46
Thonerde	18,09
Eisenoxyd } Eisenoxydul }	13,84
Ceroxydul	6,77
Lanthanerde	9,76
Yttererde	1,50
Kalk	13,18
Magnesia	1,02
Manganoxydul } Kupferoxyd }	Spuren
Wasser	3,40
	100,02.

2) Gemeiner Orthit von Iglorsoit in Grönland.

Dieses Mineral wurde zuerst von Giesecke in Grönland aufgefunden. Das Schiff, mit welchem Giesecke seine von ihm in Grönland gesammelten Mineralien nach Kopenhagen schickte, wurde unterweges von einem englischen Kaper genommen und dessen Ladung zu Leith verkauft.

Die Kiste mit den Mineralien wurde von Allan erstanden, der darunter ein dem Gadolinit ähnliches Mineral fand, welches er Thomson zur näheren Untersuchung übergab. Thomson fand, dass es ein neues Mineral sei, welches er Allan zu Ehren Allanit nannte.

Seitdem hat man ähnliche Mineralien an mehreren Puncten Schwedens, Norwegens, Finnlands, Amerika's und Sibiriens entdeckt. Mehrere derselben wurden, je nachdem sie Yttererde enthielten oder nicht, Orthit oder Allanit genannt. Ich habe schon an mehreren Stellen dieser Abhandlung bemerkt, dass man das zufällige Vorkommen von Yttererde in diesen Mineralien

Digitized by Google

unmöglich als einen Eintheilungs-Grund beibehalten könne, und dagegen vorgeschlagen, den verschiedenen Wasser-Gehalt derselben dazu zu wählen. Da nun der Wasser-Gehalt des grönländischen Minerals nach Stromeyer 3,0% beträgt, so muss dasselbe zum gemeinen Orthit gestellt werden.

Der grönländische Orthit findet sich bei Allak in dem Gesteine des Berges Kakasoeitsiak, bei Iglorsoit und Narksak zusammen mit Zirkonen in einem Gesteine, welches bald als Syenit, bald als Granit bezeichnet wird.

Der Orthit dieser Fundorte kommt krystallisirt vor. Thomson beobachtete:

1) Ein rhombisches Prisma von 117°.
2) Ein Prisma von 117° mit starker Abstumpfung der scharfen Seitenkanten.
3) Ein unregelmässiges sechsseitiges Prisma, mit 2 Winkeln von 90° und 4 Winkeln von 135°, zugespitzt durch eine vierflächige Pyramide, die anscheinend horizontale Combinations-Kanten mit den vier Flächen bildete, welche sich paarweise unter rechten Winkeln schneiden.

Haidinger beschreibt einen grossen aufgewachsenen Krystall von grönländischem Orthit (Allanit) als ein ungleichseitiges sechsseitiges Prisma mit Winkeln von 115°, 116° und 129°.

Vergleichen wir nun diese von Thomson und Haidinger angegebenen Winkel und Flächen mit denen des Epidots, so finden wir:

1) Das von Thomson beobachtete Prisma von 117° entspricht einem aus den Epidotflächen *M*, *r* gebildeten Prisma, da sich diese Flächen unter 116° 15′ schneiden.

2) Das von demselben Beobachter gefundene Prisma von 117° mit abgestumpften scharfen Seitenkanten ist wahrscheinlich identisch mit dem von Haidinger beobachteten sechsseitigen Prisma mit den Winkeln 115°, 116° und 129°. Dieses letztere entspricht sehr genau einem von den Epidot-Flächen *M*, *T*, *r* gebildeten Prisma, dessen Winkel betragen würden: $M : T = 115° 20'$; $r : M = 116° 15'$; $T : r = 128° 20'$. Dieses Prisma hat aber nicht allein die Winkel vom Epidot, sondern auch noch dieselben Winkel, die von G. Rose am Cerin und dem Orthite von Werchoturie und von mir am Ural-Orthite beobachtet wurden.

Digitized by Google

Eine von dieser gewöhnlichen Combination abweichende und daher um so merkwürdigere Form hatte dagegen das sub 3 erwähnte und von Thomson gemessene Prisma mit 2 Winkeln von 90° und 4 Winkeln von 135°. Diese Winkel entsprechen den Winkeln der Epidotflächen: *M, M', l, l', s, s'*. Es treten also an diesem Krystalle zwei Flächen, nämlich *l* und *s*, auf, die ausserdem noch nicht bei den Orthiten bemerkt wurden.

Nach Stromeyer besteht der Orthit (Allanit) von Iglorsoit in Grönland aus:

Kieselsäure	33,021
Thonerde	15,216
Eisenoxyd Eisenoxydul	15,101
Ceroxydul Lanthanerde	21,600
Kalkerde	11,080
Manganoxydul	0,404
Wasser	3,000
	99,422.

3) Gemeiner Orthit von Hitteröen.

Nach Scheerer kommt dieser Orthit, an mehr denn zehn Stellen, zusammen mit Gadolinit, auf der Insel Hitteröen bei Flekkefjord im südlichen Norwegen vor. Er bildet gewöhnlich unförmliche, auch strahlige Massen. Doch findet er sich auch in Krystallen, welche eine Länge von einigen Zollen bei einer Breite von mehr als 1 Zoll und einer Dicke von $\frac{1}{3}$ Zoll erreichen. Es gelang Scheerer nicht, diese Krystalle unbeschädigt aus dem Gesteine zu lösen, doch fand er unter den Bruchstücken mehrere mit so scharf ausgebildeten Winkeln, dass eine Messung möglich war.

Die Krystalle bildeten rhombische Prismen mit abgestumpften scharfen Seitenkanten, mit Winkeln von 116° und 128°. Endflächen bemerkte Scheerer niemals. Diese Krystalle bestanden also aus der gewöhnlichen Combination der Flächen: *M, T, r*.

Spec. Gew. 3,37 — 3,50.

Die Zusammensetzung des gemeinen Orthits von Hitteröen beträgt nach Scheerer und Münster:

Digitized by Google

	Scheerer. a. Spec. Gew. 3,50.	Scheerer. b. Spec. Gew. 3,49.	Münster. Spec. Gew. 3,37.
Kieselsäure	32,77	32,70	33,81
Thonerde	14,32	14,09	13,04
Eisenoxyd Eisenoxydul	14,76	15,31	15,65
Ceroxydul Lanthanerde	17,70 2,31	20,28	20,50
Yttererde	0,35	0,81	1,45
Kalk	11,18	11,07	9,42
Magnesia	0,50	(0,50)	0,38
Manganoxydul	1,12	—	—
Kali	0,76	(0,76)	0,67
Wasser	2,51	2,56	3,38
	98,28	98,08	98,30.

4) Gemeiner Orthit von Ytterby.

Auch dieser Orthit findet sich gemeinschaftlich mit Gadolinit. Er ist besonders durch seinen grossen Gehalt an Yttererde ausgezeichnet. Scheerer ist der Meinung, dass Yttererde Ceroxydul und Lanthanerde vertrete.

Nach Berlin besteht der Orthit von Ytterby aus:

Kieselsäure	33,60
Thonerde	12,58
Eisenoxyd Eisenoxydul	13,48
Ceroxydul Lanthanerde	4,56
Yttererde	20,83
Kalkerde	9,59
Magnesia	1,60
Kali Natron	0,62
Wasser	3,34
	100,20.

Von einer anderen Probe von Orthit desselben Fundorts fand Berlin 4,59% Wasser. Dieser würde als eine Verbindung von gemeinem Orthit mit Fahlun-Orthit betrachtet werden müssen, in der ebenfalls der grösste Theil von Ceroxydul und Lanthanerde durch Yttererde vertreten wird.

IV. Fahlun-Orthit.

Der Fahlun-Orthit wird dadurch charakterisirt, dass er bei einer Zusammensetzung, die sonst mit der der Orthite übereinstimmt, 5,36% Wasser enthält.

Digitized by Google

Dieses Mineral findet sich in der Gegend von Fahlun auf dem sogenannten Gottliebsgange, wo es von Berzelius entdeckt wurde. Zwei Analysen von Berzelius, mit einer wahrscheinlich zuvor gemischten Probe, gaben:

	a.	b.
Kieselsäure	32,00	32,18
Thonerde	14,80	14,81
Eisenoxyd / Eisenoxydul	12,44	12,38
Ceroxydul / Lanthanerde	19,44	20,51
Yttererde	3,44	2,87
Kalkerde	7,84	7,96
Manganoxydul	3,40	3,36
Wasser	5,36	5,36
	98,72	99,43.

V. Finbo-Orthit.

Der Finbo-Orthit kommt rücksichtlich seiner Beschaffenheit dem Fahlun-Orthit sehr nahe, unterscheidet sich jedoch durch seinen grösseren Wassergehalt von 8,7 %.

Dieses Mineral wurde ebenfalls von Berzelius zu Finbo entdeckt. Es bildet strahlige Massen, die von dem die Lagerstätte umgebenden Gneise ausgehen. Spec. Gew. 3,288.

Berzelius fand folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure	36,25
Thonerde	14,00
Eisenoxyd / Eisenoxydul	11,42
Ceroxydul / Lanthanerde	17,39
Yttererde	3,80
Kalkerde	4,89
Manganoxydul	1,36
Wasser	8,70
	97,81.

VI. Xanthorthit.

In dem Gesteine des Erikberges bei Stockholm findet sich ein orthitähnliches Mineral, welches aber durch gelbe Farbe, grossen Wassergehalt und geringes spec. Gew. von 2,78 ausgezeichnet wird. Wegen seiner gelben Farbe habe ich dieses Mineral Xanthorthit genannt.

Ein ganz ähnliches, doch meist schwarz gefärbtes Mineral mit einem spec. Gew. = 2,88 findet sich auch in dem Gesteine des Kullberges bei Stockholm.

Digitized by Google

Das Mineral von dem Erikberge wurde von Bahr, das von dem Kullberge von Berlin untersucht. Nach diesen Analysen bestehen diese Mineralien aus:

	Xanthorthit vom Kullberge, nach Berlin.	Xanthorthit vom Erikberge, nach Bahr.
Kieselsäure	27,59	32,93
Thonerde	16,14	15,54
Eisenoxyd Eisenoxydul	16,01	4,21
Ceroxydul Lanthanerde	11,75	20,01
Yttererde	2,12	0,59
Kalkerde	2,28	6,76
Talkerde	4,94	2,15
Manganoxydul	1,55	0,39
Wasser	11,46	17,55
Kohlensäure	6,71	
	100,55	100,13.

VII. Pyrorthit.

Der Pyrorthit findet sich in dem Granite des Kärarfsberges beim Dorfe Kärarf bei Fahlun.

Er bildet strahlige und fadenförmige Massen, die mitunter einzeln, häufiger zu mehreren beisammen liegen. Bruch muschlig. Farbe schwarz. Undurchsichtig. Härte 2,0—2,5. Spec. Gew. 2,19.

Im Kolben giebt der Pyrorthit viel Wasser, welches zuletzt brenzlich wird. Auf Kohle erhitzt, fängt das Mineral Feuer und glimmt von selbst, ohne Flamme oder Rauch, wobei es zuletzt weiss wird. Gegen Flüsse verhält sich das Mineral wie Orthit.

In Salzsäure löst sich der Pyrorthit mit Hinterlassung eines schwarzen kohligen Rückstandes.

Nach Berzelius besteht der Pyrorthit aus:

Kieselsäure	10,43
Thonerde	3,59
Eisenoxyd Eisenoxydul	6,08
Ceroxydul Lanthanerde	13,92
Yttererde	4,87
Kalkerde	1,81
Manganoxydul	1,39
Wasser	26,50
Kohle etc.	31,41
	100,00.

Digitized by Google

XI.
Ueber das Chromoxydul.

Von

Adolph Moberg,

Dr. Philos. zu Helsingfors.

(Auszug aus der vom Verf. übersendeten Dissertation *De Oxido Chromoso.*)

Zu derselben Zeit, als ich meine Untersuchungen über das Chromchlorid anstellte [1]), wurden einige neue Doppelsalze des Chroms von Hertwig [2]), Malaguti [3]), Croft [4]) und noch genauer von Berlin untersucht [5]). Die isomerischen Modificationen des Chromoxyds sind von Loewel studirt worden, welcher auch einige Salze desselben, darunter das Chromchlorid, von Neuem untersucht hat [6]).

Péligot [7]) beschäftigte sich mit dieser Verbindung gleichfalls; die Löslichkeit der wasserfreien Modification wurde ver-

---

1) Dieses Journal, Bd. XXIX, S. 175.

2) Ueber die in Wasser schwerlöslichen und unauflöslichen Modificationen des schwefelsauren Kalichromoxyds. Poggend. Ann. LVI, 95.

3) *L'Institut, N. 450, p. 279.*

4) *Philos. Magaz. XXI, 197.*

5) Berzelius's Jahresbericht, XXIV, 244.

6) *Observations sur le sesquioxyde de chrome et ses modifications isomères. Journ. de Pharm. et de Chim. 3. Sér. VII, 321. 401.* Berzelius sagt jedoch in seinem Jahresbericht (XXVI, 267): Der grössere Theil seiner Resultate ist jedoch schon früher in den letzten Jahren erhalten u. s. w.

7) *Recherches sur le Chrome. Annal. de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. XII, 528. Sur la composition du sesquichlorure de chrome. Ibid. XIV, 239.* Dieses Journ. XXXVI, 150.

Digitized by Google

folgt und verschiedenartig beurtheilt von Péligot[8]), Pelouze[9]), Loewel[10]) und Barreswill[11]).

Das neue Chromoxydul, welches ich hier ausführlicher betrachten will, wurde von mir zuerst gefunden und diess der finnischen Societät der Wissenschaften am 1. Apr. 1844 mitgetheilt[12]); in demselben Jahre publicirte Péligot eine Abhandlung über diesen Gegenstand und das dem Oxydul entsprechende und von mir angegebene Chlorür, welche am 12. Oct. 1844 vor der Pariser Academie gelesen wurde.

Meine Beobachtungen hierüber wurden von Berzelius bestätigt, welcher zugleich die Cyanidverbindung und die Doppelverbindungen des Chlorids mit dem Chlor-Kalium, -Natrium u. s. w. darstellte[13]).

Das Chrombioxyd, welches Maus geläugnet hatte[14]), stellte Krüger wieder her[15]); eine Ueberchromsäure, welche mehr Sauerstoff als die Chromsäure enthält, gefunden zu haben, giebt Barreswill an[16]), woraus mit Wahrscheinlichkeit folgt, dass das Chrom wie das Mangan fünf Oxydationsstufen haben werde.

I. Ueber das Atomgewicht des Chroms.

Berzelius bestimmte die procentische Zusammensetzung der Chromsäure zu 53,981 Chrom und 46,087 Sauerstoff, die Sättigungscapacität zu einem Drittel dieses Sauerstoffgehaltes, und zeigte, dass in der Säure die doppelte Menge Sauerstoff

8) *Ann. de Chim. et de Phys. XII, 528. Comptes rend. XXI, 74.*

9) *Note sur le sesquichlorure de Chrom. Ann. de Chim. et de Phys. XIV, 247.* Dieses Journal XXXVI, 157.

10) *Sur les chlorures de chrome. Journ. de Pharm. et de Chimie, VII, 424.*

11) *Sur l'insolubilité du sesquichlorure de chrome. Ibid. p. 431.* Dieses Journ. XXXVI, 31.

12) *Finlands Allmänna Tidning, 1844, No. 104. 445.*

13) *Öfversigt af K. Vet. Akadem. Förhandlingar, 1844, 205.* Jahresbericht, XXV, 306.

14) Ueber das braune Chromoxyd. Annalen d. Phys. u. Chemie v. Poggend. IX, 127.

15) Ueber die Erscheinungen beim Glühen des Chromoxydhydrats. Dieses Journ. XXXII, 383.

16) Ueber eine neue Sauerstoffsäure des Chroms. Dieses Journal XXIX, 296. Ausführlich XLI, 393.

Digitized by Google

mit derselben Menge des Metalls verbunden sei als im Oxyde [17]). Da man damals Doppel-Atome der Radicale nicht annahm, den Metalloxyden daher, welche 3 Atome Sauerstoff enthielten, 1 Atom Metall zuschrieb (weshalb man Bleioxyd, Eisenoxydul, die Alkalien mit RO_2 bezeichnete), so folgt daraus, dass die Chromsäure aus 1 At. Metall und 6 At. Sauerstoff, und das Chromoxyd aus 1 At. Metall und 3 At. Sauerstoff zusammengesetzt sein musste. Das Atomgewicht des Chroms wurde daher = 703,638 festgestellt [18]); nach der jetzt gebräuchlichen Bezeichnungs-Methode musste diese Zahl halbirt werden und also 351,819 sein, welche bisher allgemein angenommen ist.

Diese Zahl wurde zuerst von Péligot 1844 angegriffen, da er bei der Analyse des Chromchlorids und des essigsauren Oxyduls geringere Mengen erhielt, als er nach der Berzelius'schen Zahl hätte erhalten müssen [19]); indessen schwankten seine Bestimmungen zwischen 325 und 330. Auf Berzelius's Veranlassung unternahm daher Berlin eine genauere Bestimmung des Atomgewichts des Chroms [20]) und fand für dasselbe im Mittel 328,389.

Ich glaubte durch Anwendung einiger Salze des Chromoxyduls, welche durch Glühhitze zerstörbar sind, die Atomgewichtsbestimmung am leichtesten ausführen zu können.

Ich habe hierzu zwei Salze benutzt: das schwefelsaure Chromoxyd und das Doppelsalz von schwefelsaurem Chromoxyd-Ammoniak, welche, wenn sie im reinen Zustande heftig geglüht werden, reines Chromoxyd hinterlassen.

Das neutrale wasserfreie schwefelsaure Chromoxyd wurde aus dem Chromoxydhydrat [21]) durch Kochen mit Schwefelsäure,

---

17) Vergl. *Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi, V. Del,* 477. Jahresbericht, XXV, 45.

18) *Berzelius Lärbok i Kemi. T. III, 112.*

19) *Annales de Chim. et de Phys. 3. Sér. XII, 528.*

20) Dieses Journal, XXXVIII, 150.

21) Auf die Darstellung des reinen Chromoxydhydrats kommt hierbei natürlich sehr viel an: aus käuflichem saurem chromsaurem Kali wurde mittelst Alkohol und Schwefelsäure krystallisirter Chromalaun dargestellt; aus dessen wässriger Lösung mit Ammoniak Chromoxydhydrat gefällt, gewaschen und getrocknet, in der doppelten Menge Chlorwas-

Digitized by Google

nach Schrötter's Methode [22]), dargestellt, mit siedendem Wasser völlig ausgewaschen und bei gelinder Hitze (150—180° C.) getrocknet. Jedoch fand ich bald, dass diese Verbindung nicht geeignet war, hinreichend genaue Resultate zu geben, denn die Resultate fielen schwankend aus und erreichten nicht einmal 300. Die Ursache davon war in einer kleinen Quantität Schwefelsäure zu suchen, welche dem Salze noch anhing und welche ausgetrieben wurde, als das Salz bis über den Siedepunct der Schwefelsäure, oder bis 330° C. erhitzt wurde, so lange, bis sich keine Gewichtsveränderung mehr zeigte. Der Rückstand wurde im Platintiegel heftig geglüht und, um alle Schwefelsäure auszutreiben, ein Stück kohlensaures Ammoniak in den Tiegel gebracht und von Neuem heftig geglüht. Der Verlust zeigte die Menge der Schwefelsäure an.

Das Atomgewicht des Chroms wird berechnet nach der Formel $Cr = \frac{751{,}12.a}{b} - 150$ [23]), in welcher a die Menge des Residuums oder des Chromoxyds, b die des Verlusts oder der Schwefelsäure bedeutet.

Hiernach sind folgende drei Versuche ausgeführt:

	Schwefelsaures Chromoxyd.	Chromoxyd.	Schwefelsäure.	Atomgewicht des Chroms.
1)	0,542 Grm.	0,212	0,330	332,538
2)	1,337	0,523	0,814	332,599
3)	0,5287	0,207	0,3217	333,313.

Das schwefelsaure Chromoxyd erträgt jedoch ohne alle Veränderung der Farbe eine sehr schwache Glühhitze, so dass bei einer andern Versuchsreihe der Boden des Tiegels bis zum dunkeln Glühen erhitzt wurde. Hierbei wurden folgende Zahlen erhalten, als der Tiegel darauf heftig geglüht wurde:

	Schwefelsaures Chromoxyd.	Chromoxyd.	Schwefelsäure.	Atomgewicht des Chroms.
4)	1,033	0,406	0,627	336,371
5)	0,868	0,341	0,527	336,019.

Dieser Bestimmungsweise des Atomgewichts kann mit Recht die Unsicherheit entgegen gesetzt werden, mit welcher die Schwe-

---

serstoffsäure gelöst, filtrirt, wieder durch Ammoniak gefällt und mit kochendem Wasser gewaschen.

22) Poggend. Ann. LIII, 513.

23) S = 201,12.

Digitized by Google

felsäure aus der Verbindung ausgetrieben wird, so dass ich es vorzog, ein krystallisirtes Salz anzuwenden, und zwar den Chromammoniakalaun, welcher theils aus chromsaurem Bleioxyde mit Schwefelsäure und Alkohol und Neutralisation der Flüssigkeit durch Ammoniak, theils durch Auflösen des Chromoxydhydrats in Schwefelsäure und Zusatz von Ammoniak gebildet wurde. Das Salz wurde öfters umkrystallisirt, die zerriebenen Krystalle auf Fliesspapier unter einer Glocke bei etwa + 18° C. längere Zeit getrocknet, im Platintiegel gewogen und vorsichtig geglüht.

Aus dem Verluste wurde das Atomgewicht des Chroms berechnet nach der Formel: $Cr = \frac{5027{,}5.a}{26} - 150.$

	Schwefelsaures Chromoxyd-Ammoniak.	Rückstand.	Verlust.	Atomgewicht.
1)	1,3185	0,213	1,1055	334,332
2)	0,7987	0,129	0,6697	334,207
3)	1,0185	0,1645	0,8540	334,206
4)	1,0206	0,1650	0,8556	334,769
5)	0,8765	0,1420	0,7345	335,980
6)	0,7680	0,1242	0,6438	334,945
7)	1,6720	0,2707	1,4013	335,601
8)	0,5410	0,0875	0,4535	335,012
9)	1,2010	0,1940	1,0070	334,278
10)	1,0010	0,1620	0,8390	335,372.

Der mittlere Werth dieser Zahlen ist **334,87** und mit den beiden zunächst vorher angeführten **335,091**. Diese Zahl habe ich als die wahrscheinlichste bei meiner Untersuchung zu Grunde gelegt.

Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass die Richtigkeit dieser Bestimmung gänzlich von der sorgfältigen Trocknung des Salzes abhängt, welche keineswegs ohne Schwierigkeiten ist. Unter dem Exsiccator fatesciren die Krystalle sehr schnell [24]), und wenn ich dieselben nur zwischen Fliesspapier auspresste und zerrieb und einige Stunden nachher glühte, so erhielt ich stets ein niedrigeres Atomgewicht, ein solches, welches mit dem von Berlin bestimmten zusammentraf:

---

24) Die Menge des 7. Versuchs der vorigen Reihe wurde 3 Monate über Schwefelsäure erhalten. Sie verlor dabei 0,376 Grm., entsprechend 10 Atomen Wasser.

Digitized by Google

	Schwefelsaures Ammoniak-Chromoxyd.	Rückstand.	Verlust.	Atomgewicht.
1)	0,7715	0,1235	0,6480	329,086
2)	1,3740	0,2200	1,1540	329,224.

Da jedoch das längere Zeit hindurch getrocknete Salz immer eine höhere Zahl gab, so glaube ich diese zuletzt angeführten für unrichtig halten zu müssen. Andrerseits habe ich niemals Krystalle angewendet, welche auch nur das allergeringste Zeichen einer Verwitterung entdecken liessen. Sie waren stets glänzend und durchsichtig.

Ich habe das Atomgewicht des Chroms nach den ältern Zahlen von Berzelius für Schwefel, Stickstoff und Wasserstoff berechnet. Legt man die Zahlen S = 200; N = 87,5; H = 6,25 dabei zu Grunde, so erhält man folgende Zahlen für das Chrom:

Aus dem schwefelsauren Salze.		Aus der schwefelsauren Ammoniakverbindg.			
1)	331,818	1)	334,091	6)	334,704
2)	331,892	2)	333,967	7)	335,359
3)	331,536	3)	333,965	8)	334,771
4)	335,646	4)	334,528	9)	334,037
5)	335,294	5)	335,739	10)	335,131.

Das Mittel der letzten 12 Zahlen ist 334,769; eine Zahl, die ziemlich entfernt vom nächsten Multiplum des Wasserstoffs 337,5 liegt.

II. Kommt das Chromoxydul in der Natur vor?

Ehe ich zu dem Chromoxydul selbst übergehe, will ich untersuchen, ob diese Oxydationsstufe sich nicht in einigen Mineralien findet.

In den mineralischen Verbindungen tritt das Chrom immer oxydirt auf, bald als Säure, bald als grünes Oxyd, und als solches selbst in kleinster Quantität stark färbend, wie im Smaragd, Kämererit, Pyrosclerit, Serpentin u. s. w. Zwei Mineralien enthalten dieses Metall, ohne die dem Chromoxyde eigenthümliche Färbung zu zeigen, der Chromeisenstein und der Pyrop, so dass die Vermuthung entstehen könnte, das Chrom sei in diesen nicht als das gewöhnliche Oxyd vorhanden.

Klaproth und Vauquelin untersuchten zuerst den Chromeisenstein; dieser hielt ihn für chromsaure Eisenoxyd-Thonerde. Laugier wies nach, dass das Mineral keine Chromsäure, son-

Digitized by Google

dern Chromoxyd und Eisenoxydul enthalte, also auch durch Magnesia ersetzt sein könne. Die Formel würde daher:

$$\left.\begin{matrix} Fe\,O \\ Mg\,O \end{matrix}\right\} Cr_2\,O_3$$
$$\left.\begin{matrix} Fe\,O \\ Mg\,O \end{matrix}\right\} Al_2\,O_3.$$

Die Menge des Sauerstoffs der elektro-negativen Bestandtheile muss hiernach drei Mal so gross sein als die der elektropositiven. Diess trifft jedoch bei den Analysen der besten Analytiker nicht streng zu; denn Berthier, Laugier, Seybert und Abich fanden dieses Verhältniss wie: 23,8 : 8,2; 22,2 : 7,8; 22 : 7,8; 23,4 : 7,8; 23,8 : 8; 22 : 7,8; 20,8 : 8,1; 24,1 : 7,4.

Den Mangel an Sauerstoff muss man durch eine gewisse Menge Eisenoxyd erklären, den Ueberschuss dagegen wohl durch eine gewisse Menge Chromoxydul.

Es ist zwar bekannt, dass das Eisenoxydul im Chromeisenstein nicht durch Glühen des Minerals im Wasserstoffstrom reducirt werden kann [25]), dennoch bemerkt man hierbei eine wesentliche Veränderung des Minerals. Als das gelbe, fein geschlemmte und getrocknete Pulver in einem Tiegel zwei Stunden lang auf das Heftigste geglüht wurde, zeigten 1,619 Grm. keine Gewichtsveränderung; als davon jedoch 0,8232 in Wasserstoffgas heftig geglüht wurden, trat ein Verlust von 0,0071 Grm. ein und die gelbe Farbe wurde kastanienbraun.

In einem zweiten, ganz ähnlichen Versuche verloren 0,530 Grm. des Pulvers 0,005 Grm. Als das Mineral an der Luft geglüht wurde, nahm es die gelbe Farbe und das ursprüngliche Gewicht wieder an. Chromeisenstein aus den Goldgruben von Beresow bei Jekatherinenburg, von schwarzer Farbe, glänzend, amorph, kaum etwas magnetisch, wurde im Stahlmörser auf das Feinste gepulvert, mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, mit Wasser gewaschen und bei gelinder Hitze getrocknet. 0,988 Grm. wurden mit der zehnfachen Menge doppelt-schwefelsauren Kali's in Platintiegel geschmolzen, die grüne erkaltete Masse mit Wasser aufgeweicht und gekocht. Die filtrirte grüne Flüssigkeit wurde mit Ammoniak versetzt. Der aus Chromoxyd, Eisenoxyd und Thonerde bestehende Niederschlag wurde mit Kali gekocht, die Lösung durch Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak gefällt;

25) Rose, Handbuch der analyt. Chemie, II, 241.

Digitized by Google

hierbei ergaben sich **0,116** Grm. Thonerde, welche beim Auflösen in Schwefelsäure **0,009** Grm. Kieselsäure hinterliessen, die vielleicht zur Zusammensetzung des Fossils nicht gehörten.

Die vom Kali nicht gelösten Oxyde wurden nach dem Trocknen mit kohlensaurem Natron und salpetersaurem Kali im Silbertiegel geschmolzen, die Lösung des chromsauren Alkali's mit Alkohol und Chlorwasserstoffsäure in Chromchlorid verwandelt und durch Ammoniak gefällt. Das Oxyd betrug **0,634** Grm.

Das in Chlorwasserstoffsäure gelöste Eisenoxyd wurde durch bernsteinsaures Ammoniak niedergeschlagen und wog **0,202** Grm. Aus den übriggebliebenen Lösungen ward die Schwefelsäure durch Chlorbaryum entfernt, die Lösung der hierdurch gebildeten Chlorüre zur Trockne verdampft, die trockne Masse im Platintiegel mit Quecksilberoxyd gemischt und geglüht. Es blieben zurück **0,066** Grm. Magnesia. Spuren von Mangan hingen der Magnesia an. Kalkerde konnte nicht entdeckt werden.

Berechnet man die Analyse nach der oben aufgestellten Formel, so ergiebt sich:

			Sauerstoff:	
Chromoxyd	0,634	64,17	19,84	
Thonerde	0,107	10,83	5,06	25,37
Kieselsäure	0,009	0,91	0,47	
Eisenoxydul	0,182	18,42	4,09	6,68
Magnesia	0,066	6,68	2,59	
	0,998	101,01.		

Der Ueberschuss der elektro-negativen Bestandtheile ist so bedeutend, selbst wenn man die kleine Menge der Kieselsäure vernachlässigt, dass man kaum anders kann, als annehmen, es sei ein Theil des Chroms als Chromoxydul in dem Minerale enthalten. Dann erhält man folgende Zusammensetzung:

Chromoxyd	58,40	18,06	
Thonerde	10,83	5,06	23,59
Kieselsäure	0,91	0,47	
Chromoxydul	5,17	1,18	
Eisenoxydul	18,42	4,09	7,86
Magnesia	6,68	2,59	
	100,41.		

Der Chromeisenstein besteht daher vielleicht aus: Chromoxyduloxyd, Eisenoxydulchromoxyd, Eisenoxyduloxyd, Magnesia-Chromoxyd und Magnesia-Thonerde.

Der Magnetismus und die theilweise Reduction im Wasser-

Digitized by Google

stoffgase ist wahrscheinlich auf die Gegenwart des Eisenoxydul-oxyds zu schieben.

Im Pyrop scheint mir gleichfalls Chromoxydul aufzutreten. Klaproth glaubte hierin gleichfalls Chromsäure annehmen zu müssen; aber Graf Trolle-Wachtmeister [26]) zeigte, dass keine Chromsäure darin enthalten sein könne, da beim Schmelzen mit kohlensaurem Kali der grösste Theil des Chroms ungelöst zurückblieb. Dass nicht Chromoxyd in dem Mineral enthalten sei, schloss er aus der Farbe desselben, und vermuthete vielmehr das Chrombioxyd, das braun von Farbe. Indessen ist vielmehr das Chromoxydul darin anzunehmen, welches dem Eisenoxydul und Manganoxydul isomorph sein muss. Das Chrombioxyd würde durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron in Chromsäure und Chromoxyd zerlegt worden sein, überdiess würde es von der Chlorwasserstoffsäure gelöst worden sein und nicht dem Eisen- und Manganoxydul substituirt sein können.

Alle Umstände stimmen vielmehr für das Chromoxydul, die gelbe Farbe, die Unlöslichkeit in Säuren und namentlich die Zusammensetzung. Da die gelbe Substanz von Trolle-Wachtmeister nicht weiter untersucht worden ist, als bis auf ihren Chromgehalt, und später von Kobell im Pyrop Chromsäure annahm, so untersuchte ich den Pyrop selbst und das zurückbleibende gelbe Pulver.

Böhmischer Pyrop, in der Form von durchsichtigen, glänzend rothen Körnern, wurde im Achatmörser zum feinsten Pulver gerieben, welches bei gelinder Hitze getrocknet wurde. Das helle Pulver, 0,3135 Grm., wurde in einer Glasröhre, welche in einen Platintiegel gesetzt war, heftig geglüht, während Wasserstoffgas darüber hinstrich. Es zeigte sich dabei weder eine Veränderung in der Farbe noch im Gewicht. Bei Zutritt der Luft geglüht, nahmen 0,589 Grm. bis auf 0,5912 zu und färbten sich dabei licht ziegelroth. Von diesen gaben 0,292 Grm., im Wasserstoffgase geglüht, wieder 1 Milligrm. an Gewicht ab. Hieraus folgt, wie ich glaube, dass der Pyrop weder Eisenoxyd noch Chromsäure enthalte.

---

26) *Undersökning af Pyropen från Meronitz. Kongl. Sv. Vetensk Acad. Handlingar, 1825, 216.* Pogg. Ann. XXVII, 693.

Digitized by Google

Die Analyse des Pyrops wurde in folgender Weise ausgeführt:

Das äusserst feine Pulver, 1,700 Grm., wurde mit der vierfachen Menge von kohlensaurem Kali-Natron zusammengerieben, noch ein Gramm des Salzes darauf geschüttet und eine Stunde lang weissgeglüht. Die kastanienbraune Masse wurde in Wasser aufgeweicht und mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure neutralisirt. Es blieb ein braunes Pulver zurück, welches abfiltrirt, mit kochendem Wasser ausgesüsst, geglüht und gewogen wurde. Es betrug 0,065 Grm. Die gelbe Lösung wurde im Wasserbade eingedampft, wobei sie eine grüne Farbe annahm. Um die Chromsäure völlig zu reduciren, wurde etwas Alkohol hinzugefügt, die trockne, grünliche Masse mit Chlorwasserstoffsäure ausgezogen, welche reine Kieselsäure zurückliess, an Gewicht 0,703 Grm.

Aus der grünen Lösung fällte Ammoniak Thonerde, Eisenoxyd und Chromoxyd; die Thonerde wurde mittelst Kali abgeschieden, sie betrug 0,326 und war in Schwefelsäure völlig löslich. Aus der filtrirten Lösung setzten sich bei langsamer Verdampfung von selbst 0,017 Grm. Chromoxyd ab. Die von dem durch Ammoniak hervorgebrachten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit oxalsaurem Ammoniak versetzt; der geglühte, kaustische Kalk wurde in schwefelsauren Kalk verwandelt, welcher 0,163 Grm. betrug, oder 0,066 Kalk. Der von dem kaustischen Kali nicht gelöste Niederschlag wurde mit kohlensaurem Natron und salpetersaurem Kali im Silbertiegel zusammengeschmolzen; das chromsaure Kali wurde gelöst und durch Alkohol und Chlorwasserstoffsäure reducirt und mit Ammoniak gefällt; es betrug 0,026. Der Rückstand, welcher in Wasser nicht gelöst worden war, wurde mit Chlorwasserstoffsäure gelöst; da jedoch durch Ammoniak nicht reines Eisenoxyd, sondern diess noch mit Thonerde und Chromoxyd vermischt niedergeschlagen wurde, so wurde Weinsteinsäure hinzugefügt, die Lösung durch Ammoniak alkalisch gemacht, durch Schwefelammonium das Eisen und das Mangan niedergeschlagen. Die Schwefelmetalle wurden mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit etwas Salpetersäure höher oxydirt und das Eisenoxyd durch bernsteinsaures Ammoniak abgeschieden. Seine Menge betrug 0,157. Die abfiltrirte

Digitized by Google

Flüssigkeit wurde mit der vermischt, von welcher der Kalk getrennt war, bis zur Trockne abgedampft und im Platintiegel bis zur Zerstörung der Weinsteinsäure geglüht, in Chlorwasserstoffsäure gelöst, Thonerde und Chromoxyd mit Ammoniak niedergeschlagen und durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und salpetersaurem Kali von einander getrennt; dabei wurden erhalten 0,044 Thonerde und 0,022 Chromoxyd. Durch oxalsaures Ammoniak wurde noch eine kleine Menge Kalkerde abgeschieden, welche, heftig geglüht, 0,024 betrug.

Die rückständigen Lösungen wurden mit Schwefelammonium versetzt, das abgeschiedene Schwefelmangan in kohlensaures Manganoxydul und durch Glühen in Manganoxyduloxyd verwandelt, dessen Menge betrug 0,045 Grm., entsprechend 0,042 Manganoxydul.

Durch phosphorsaures Ammoniak, welchem kaustisches Ammoniak hinzugefügt war, wurde die Magnesia niedergeschlagen. Das phosphorsaure Salz betrug 0,679, entsprechend 0,249 Magnesia.

Das oben abgeschiedene braune Pulver wurde mit kohlensaurem Natron-Kali zusammengeschmolzen, wodurch eine Spur von Kieselsäure abgeschieden wurde. Vom salpetersauren Kali wurde es beim Schmelzen sehr wenig angegriffen, dennoch lieferte es etwas chromsaures Kali, aus welchem 0,004 Chromoxyd niedergeschlagen wurden. Der Rückstand wurde mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen und auf die oben angegebene Weise weiter behandelt, wobei 0,031 Eisenoxyd, 0,010 Chromoxyd, 0,010 Thonerde, 0,002 Manganoxydul, 0,006 Magnesia erhalten wurden.

Die Zusammensetzung des Pyrops würde darnach sein, wenn man statt der Oxyde die Oxydule des Eisens und des Chroms in Rechnung zieht:

	Gefunden:	in 100 Theilen:	Sauerstoff:	
Kieselsäure	0,703	41,353	21,483	
Thonerde	0,380	22,353	10,440	
Eisenoxydul	0,169	9,941	2,291	
Kalk	0,090	5,294	1,513	
Magnesia	0,255	15,000	5,806	11,150
Chromoxydul	0,071	4,176	0,960	
Manganoxydul	0,044	2,588	0,580	
	1,712	100,705.		

Digitized by Google

In zwei anderen früheren Analysen, bei welchen die Thonerde von den Oxyden des Eisens und des Chroms nur durch Kochen mit Kalilauge getrennt worden war und die Magnesia mit Hülfe von kohlensaurem Alkali abgeschieden, das braune Pulver jedoch für Chromoxyduloxyd genommen wurde, ergaben sich 44,06 und 43,39 Kieselsäure, 23,86 und 21,38 Thonerde, 4,51 und 4,33 Kalkerde, 8,52 und 8,84 Eisenoxydul, woraus man schliessen darf, dass die Zusammensetzung derselben mit dem oben angeführten Mineral übereinstimme.

Der Pyrop ist daher ohne Zweifel mit Recht vom Grafen Trolle-Wachtmeister für eine Varietät des Granaten gehalten worden, obwohl man aus jenem braunen Pulver nichts über die Stufe der Oxydation des darin enthaltenen Chroms schliessen kann. Es scheint mir jedoch, als ob dasselbe eine dem Chromeisensteine analoge Zusammensetzung besitze, aus welcher Ursache es dem Angriff der Säure und des salpetersauren Kali's stark widerstehe [27]). Aus der angeführten Analyse scheint sich zu ergeben, dass im Pyrop Chromoxydul enthalten sei und die mineralogische Formel sein müsse (*M, f, C, cr*) *S* + *A S*.

III. Ueber das Chromoxydulhydrat.

Die Veränderung, welche das sublimirte Chromchlorid beim Glühen in Wasserstoffgas erleidet, habe ich zuerst in meiner Dissertation *de Chloreto chromico, 1843, p. 43—48* beschrieben. Später untersuchte ich, ob ein dem Chromchlorür entsprechendes Oxydul aufgefunden werden könne. Leicht war es, das Chromoxydulhydrat herzustellen, schwierig jedoch nur, es aufzubewahren, da es durch Sauerstoff-Aufnahme aus der Luft sich in Oxyd verwandelt. Die Darstellung, Auswaschung, Trocknung muss daher in einer sauerstofffreien Gasart vorgenommen werden.

Das wasserfreie Chromoxydul aus dem Oxyde zu bereiten, indem dieses im Wasserstoffgase oder im Dampfe des absoluten Alkohols geglüht wurde, gelang nicht. Es mit Kohle zu glühen,

---

27) Die in den Analysen gesammelte Menge 0,109 gab, mit zweifach-schwefelsaurem Kali aufgeschlossen, 0,068 Eisenoxyd, 0,019 Thonerde, 0,016 Chromoxyd, 0,014 Magnesia.

Digitized by Google

wurde nicht unternommen, da die neue Verbindung zu sehr mit Kohle gemischt erhalten worden wäre.

Das trockene Chromchlorür wurde mit kohlensaurem Natron in einem Platintiegel gemischt, damit bedeckt und heftig geglüht. Indessen ward nur ein grünes Pulver erhalten, vom Ansehen des Chromoxydes. Es wurde nun statt des kohlensauren Natrons geglühtes Kalkhydrat angewendet, wobei eine Masse erhalten wurde, welche in der Mitte nussbraun war, zum grössten Theile in Chlorwasserstoffsäure löslich, wobei indessen ein braunes Pulver in der Flüssigkeit aufgeschwemmt blieb und vom schweren grünen Chromoxyde abgeschlemmt werden konnte; indessen war die Trennung des Oxydes von dem braunen Oxydul oder Oxyduloxyde nicht hinreichend scharf, als dass dieses hätte untersucht werden können; ich musste daher zum Oxydulhydrat meine Zuflucht nehmen.

Das Chromchlorür, durch Reduction des Chlorides im Wasserstoffgase erhalten, wurde in der Röhre, in welcher es bereitet war, mit ausgekochtem Wasser über Quecksilber aufgelöst. Die blaugrüne Lösung wurde, vom ungelösten Theil getrennt, in einen Cylinder über Quecksilber steigen gelassen und kaustisches Kali hinzugefügt, wodurch ein brauner Niederschlag entstand, während die Flüssigkeit sich entfärbte. Der feuchte Niederschlag wurde an der Luft bald grün, indem er in Chromoxydhydrat überging. Wenn auf diese Weise bewiesen war, dass das Chromoxydul existire und dargestellt werden könne, so war die angewendete Methode dennoch unbequem und unsicher. Oefter geschah es, wahrscheinlich, durch metallisch ausgeschiedenes Chrom, und zugleich zurückgebliebene Chlorwasserstoffsäure, dass in der Lösung Wasserstoff entwickelt und diese ganz aus der Röhre herausgedrängt wurde. Um diess zu vermeiden, wurde das Chromoxydul gleich nach der Reduction in einer geraden Glasröhre, welche an einem Ende in ein Knie gebogen und ausgezogen war, eingeschmolzen; die Röhre wurde mit ausgekochtem Wasser erfüllt und einer Leitungsröhre versehen, welche unter Quecksilber tauchte, um das Wasserstoffgas entweichen zu lassen. Nachdem sich die Lösung völlig geklärt hatte, wurde dieselbe aus der Röhre in eine Flasche mit frisch ausgekochtem Kali gegossen, wodurch sofort der gelbe Niederschlag von

Digitized by Google

Chromoxydulhydrat entstand. In der verschlossenen Flasche setzte sich der Niederschlag bald ab und wurde mittelst einer heberartigen Vorrichtung, die aus zwei Röhren und einem doppelt durchbohrten Korke bestand, der Inhalt mit ausgekochtem destillirtem Wasser ausgewaschen; sodann wurde das Wasser durch Wasserstoffgas verdrängt, die Flasche in einem Sandbade erhitzt und durch trocknes Wasserstoffgas getrocknet. Leichter geschah diess, indem die Flasche, mit Kohlensäure gefüllt, unter die Luftpumpe über Schwefelsäure gebracht wurde.

Das trockne Pulver ist von dunkelbrauner Farbe, durch Beimischung von etwas Oxyd wird diese schmuzig; in den concentrirten Säuren ist es ohne Anwendung von Wärme nur langsam, in verdünnten fast gar nicht löslich; selbst mit Königswasser gekocht, ertheilt es diesem kaum eine Farbe. Dieser Widerstand ist nicht gerade der Trocknung zuzuschreiben, da schon der unmittelbar gefällte und noch nicht ausgewaschene Niederschlag sich ziemlich langsam auflöst. Es giebt immer grüne, Chromoxyd haltende Lösungen, zugleich scheidet sich metallisches Chrom ab. In trockner Luft scheint es nicht verändert zu werden, denn schon drei Jahre habe ich es ohne Farbenwechsel in einer mit einem Korke verschlossenen Glasröhre aufbewahrt.

0,884 Grm. wurden in einer Glasröhre im Wasserstoffstrom geglüht; nur wenig Wasser entwich, das Pulver indessen wurde grün, das Gewicht hatte sich auf **0,7835** vermindert, es war alles in Chromoxyd verwandelt. Zwei andere Versuche, bei deren einem das Pulver in Kohlensäure geglüht und das entwichene Wasser aufgefangen wurde, gaben:

	Braunes Pulver.	Chromoxyd.	Wasser.
2)	0,515 Grm.	0,458 Grm.	—
3)	0,733 „	0,648 „	0,076 Grm.

Auf hundert Theile berechnet:

				Atome.	Berechnet.
Chromoxyd	88,631	88,932	88,407	1	88,590
Wasser	11,369	11,068	10,368	1	10,271
Wasserstoff			1,225	2	1,139.

Das Oxydulhydrat besteht also aus $\dot{C}r + \dot{H}$ oder **79,46** Chromoxydul und **20,54** Wasser. Beim Glühen wird die Ver-

Digitized by Google

bindung so zerlegt, dass der Sauerstoff des Wassers an das Oxydul tritt und diess in Oxyd verwandelt.

Dieser braune Niederschlag unterscheidet sich wesentlich von dem, welchen Péligot beim Fällen des Chromchlorürs durch kaustisches Kali erhielt. Erstens zerlegt der gleichfalls braune Niederschlag, sowie er gebildet ist, sofort das Wasser und geht über in Chromoxyduloxyd von röthlicher Farbe. Dabei entwickelt sich Wasserstoffgas, ohne Zweifel viel mehr als bei der von mir beschriebenen Reaction. Zweitens weicht die Analyse wesentlich von der oben angeführten ab, denn hundert Theile gaben 96,5 Chromoxyd und 2,8 Wasser, entsprechend der Formel $\dot{C}r\,\ddot{C}r\,\dot{H}$.

Die Verschiedenheit beider Verbindungen rührt ohne Zweifel davon her, dass Péligot den Niederschlag nicht beim Ausschluss der Luft auswusch, wobei das Oxydul in Oxyduloxyd leicht verwandelt wird. Um hierüber sicher zu sein, behandelte ich die Verbindung eben so wie Péligot und glühte das erhaltene trockne Pulver in kohlensaurem Gase, indem ich das Wasser in einem Chlorcalciumrohr auffing. Von mehreren Analysen führe ich nur eine an:

0,450 Grm., 5 Tage über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, gaben 0,366 Chromoxyd, 0,081 Wasser.

	Gefunden.		Berechnet.
Chromoxyd	81,333	3	83,505
Wasser	18,000	5	16,136
Wasserstoff	0,667	1	0,359.

Darnach ist die Zusammensetzung des Pulvers $\dot{C}r\,\ddot{C}r + 3\,\dot{H}$.

(Fortsetzung folgt.)

Digitized by Google

XII.
Ueber die Mellithsäure.

Von

O. L. Erdmann und ***R. F. Marchand.***

(Vorgetragen in der K. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig, den 12. Febr. 1848.)

Die Zusammensetzung der Mellithsäure ist zuerst von Liebig und Wöhler *) ermittelt worden. Sie fanden für dieselbe die Formel $C_4 O_3$. Für sich oder mit Kupferoxyd geglüht, lieferte das honigsteinsaure Silberoxyd, nachdem das Gemenge vorher unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet worden war, keine Spur Wasser, wodurch die Abwesenheit des Wasserstoffs bewiesen wurde.

Mit diesem Resultate stehen spätere Versuche von Pelouze und Liebig **) in Widerspruch, nach welchen das im luftleeren Raume getrocknete Silbersalz bei 100° ein Aeq. Wasser enthält, das erst bei 180° entweicht, während das Salz die Farbe von Chlorsilber annimmt, welches dem Lichte ausgesetzt gewesen ist. Die Zusammensetzung des bei 180° getrockneten geschwärzten Silbersalzes bestätigte übrigens die früheren Resultate, es gab die Formel $C_4 O_4 Ag$, während die Honigsteinsäure in ihren bei 100° getrockneten Salzen nach P. und L. als eine Verbindung von $C_4 O_4 H$ angesehen werden muss, deren Wasserstoffgehalt beim Erhitzen des Silbersalzes mit dem Sauerstoffe des Oxydes Wasser bildet.

Die Ungewissheit, welche hiernach über die wahre Zusammensetzung der Mellithsäure herrschte, haben wir durch einige neue Versuche zu entfernen uns bemüht.

Bei Bereitung der Mellithsäure und ihrer unlöslichen Salze aus dem nach dem bekannten Verfahren dargestellten mellithsauren

*) Pogg. Ann. XVIII, 161.
**) Ann. d. Pharm. XIX, 252.

Digitized by Google

Ammoniak stiessen wir auf eine unerwartete Schwierigkeit. Es fand sich nämlich, dass die durch Fällung des Ammoniaksalzes mit löslichen Kupfer-, Blei-, Silber-, Baryt- und Kalksalzen erhaltenen Niederschläge, wie auch das Verfahren bei der Fällung abgeändert werden mochte, stets Ammoniak enthielten. Versucht man aus einem solchen Salze, z. B. aus dem Blei- oder Kupfersalze, durch Schwefelwasserstoff die Mellithsäure abzuscheiden, so erhält man statt der reinen Säure ein saures Ammoniaksalz derselben.

Um eine reine Säure zu erhalten, haben wir das Ammoniaksalz durch Kochen mit überschüssigem Baryt zersetzt, das Barytsalz mit Schwefelsäure digerirt und die erhaltene Säure durch Umkrystallisiren mit Wasser von der Schwefelsäure befreit. Zur Darstellung der unlöslichen Salze wurden die neutralen Lösungen der Basen mit freier Säure gefällt. Die reine, von Ammoniak völlig freie Säure erhält man auch, wenn das zuerst niedergefallene ammoniakhaltige Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die saure Flüssigkeit wieder mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, ausgewaschen und wiederum das Bleisalz, welches noch etwas Ammoniak enthält, durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Wiederholt man diess noch einmal, so ist die abgeschiedene Mellithsäure völlig frei von Ammoniak.

Mellithsaures Silberoxyd.

Das Salz hält ziemlich hartnäckig eine kleine Menge von Ammoniak und Wasser zurück, welche letztere aber offenbar nur hygroskopisch ist. Unter dem Mikroskop erscheint das krystallinisch glänzende, schuppige Pulver in Form von farblosen, durchsichtigen quadratischen Tafeln, gewöhnlich mit den Abstumpfungen der Ecken. Das Salz verpufft schwach bei der Erhitzung, ohne jedoch im geringsten Elektricität zu entwickeln, wie diess bei dem oxalsauren Silber in so hohem Maasse der Fall ist.

3,748 Grm. lufttrocknes Salz verloren bei 100° 0,003 Grm. Wasser, auf 165° erhitzt gaben sie noch 0,003 Grm. ab.

2,459 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 2,100 Grm. Chlorsilber und 0,025 durch das Filter reducirtes Silber = 1,7248 Silberoxyd = 70,14 p. C.

Digitized by Google

1,256 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome:

0,018 Wasser = 1,43 p. C. Aq = 0,13 p. C. H,

0,662 Kohlensäure = 14,37 p. C. C.

2,446 Grm., bei 100° im Vacuum getrocknet, verloren, bis 140° erhitzt, nicht an Gewicht. Verbrannt lieferten sie:

0,0235 Grm. Wasser = 0,96 p. C. Aq = 0,10 p. C. H,

1,306 Grm. $\dot{C}$ = 14,55 p. C. C.

2,065 Grm., im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, gaben:

0,0253 Wasser = 1,2 p. C. Aq = 0,10 p. C. H,

1,109 Kohlensäure = 14,54 p. C. C.

Enthielte das Salz 1 Aeq. Wasser, so würde es 5,20 p. C. Wasser haben liefern müssen, während nicht über 1 p. C., also nur $\frac{1}{5}$ der erforderlichen Menge erhalten worden ist. Das Silbersalz, welches hier untersucht worden, war durch Fällung des salpetersauren Salzes durch mellithsaures Ammoniak dargestellt. Ausser der kleinen Menge Wasser hängt ihm eine sehr geringe Menge Ammoniak an, welche wenigstens zum Theil die Wasserbildung bei der Verbrennung verursachte. Fällt man das essigsaure oder salpetersaure Silberoxyd durch freie Mellithsäure, so erhält man ein Salz, welches ganz frei von fremden Beimengungen ist, aber doch etwas Wasser zurückhält.

1,651 Grm. des bei 130° 8 Stunden im Vacuum getrockneten, aus dem salpetersauren Silberoxyd und freier Säure dargestellten Salzes gaben:

0,012 Grm. Wasser,

0,880 Kohlensäure, oder 0,7% Wasser und 14,53% Kohle.

Nimmt man die gefundenen Wassermengen als mechanisch dem Salze anhängend an und zieht dieselben von der verbrannten Menge ab, so erhält man folgende Zusammensetzung des Silbersalzes:

	I.	II.	III.	IV.
C	14,40	14,70	14,68	14,65
O	14,45			
AgO	71,15			
	100,00.			

Hiernach ist das mellithsaure Silberoxyd wasserfrei und die Mellithsäure muss ihre alte Formel C_4 O_3 behalten. Enthielte

Digitized by Google

die Säure 1 Aeq. Wasserstoff, so hätten 0,61 % Wasserstoff in dem Salze enthalten sein müssen.

Bis 180° erhitzt, erleidet das reine mellithsaure Silberoxyd keine Veränderung, das ammoniakhaltige dagegen wird dabei durch partielle Reduction des Silberoxydes, unter Wasserbildung, geschwärzt. Wir glauben, dass sich aus diesem Umstande das von Pelouze und Liebig erhaltene Resultat hinreichend erklären lässt. Die Schwierigkeit, welche es macht, dieses Salz ohne Zersetzung völlig vom Wasser zu befreien, lässt die Methode, das Aequivalent des Silbers oder des Kohlenstoffs aus solchen Verbindungen zu bestimmen, als eine im Allgemeinen nicht ganz scharfe erscheinen. Es würde wenigstens unmöglich sein, das Aequivalent dieser beiden Stoffe aus dem mellithsauren Silberoxyd zu bestimmen.

Mellithsaures Bleioxyd.

Das Salz wurde durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd mit reiner Mellithsäure dargestellt. Es hält sehr fest eine kleine Menge Wasser zurück.

1,0925 Grm., bei 180° getrocknet, wobei es keine sichtbare Veränderung erleidet, gaben beim Verbrennen:

0,733 Grm. Rückstand, worin 0,380 Grm. metallisches Blei.

Im Ganzen also 0,762 Grm. Bleioxyd = 69,74 p. C.

1,136 Grm. gaben ferner, mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt:

0,027 Wasser = 2,3 p. C. Aq = 0,26 p. C. H,

0,607 Kohlensäure = 14,57 p. C. Kohlenstoff.

Mit Vernachlässigung des gefundenen, offenbar unwesentlichen Wassergehaltes erhält man hieraus:

	Berechnet.	Gefunden.
Pb O	69,92	69,74
C_4	15,04	14,57
O_3	15,04	15,43.

Die Berechnung nach der Formel $\bar{M}$, PbO, HO würde fordern:

PbO 66,18 und
HO 5,81.

Ein bei 100° getrocknetes Salz gab 67,5 Bleioxyd und 4,5 Wasser, was hinreichend beweist, dass die Entwässerung nicht

Digitized by Google

erst durch die beim Trocknen angewendete hohe Temperatur bedingt war.

Mellithsaures Natron.

Dieses Salz kann mit verschiedenen Wassermengen krystallisirt erhalten werden. Aus kalt gesättigten Lösungen schiesst es beim Verdunsten der Flüssigkeit in grossen, aber stark gestreiften und sehr unregelmässigen Krystallen an, welche nach Herrn Prof. Naumann dem monoklinoëdrischen oder triklinoëdrischen, vielleicht auch dem diklinoëdrischen Systeme angehören, deren genauere Bestimmung aber nicht möglich war. Sie zeichnen sich durch einen schwachen Perlmutterglanz vor den übrigen untersuchten Salzen aus.

2,060 Grm., bei 160° getrocknet, verloren 0,801 Grm. oder 38,88 p. C.

1,253 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,829 Grm. kohlensaures Natron = 38,68 p. C. Natron.

Das getrocknete Salz ist demnach wesentlich wasserfrei:

$\dot{M}$	= 600,0	= 60,78
Na O	= 387,2	= 39,22
	987,2	100,00.

Der Wassergehalt entspricht nahe 6 Aequivalenten:

$\dot{M}$ Na	= 987,2	59,39
6 Aq	= 675,0	40,61
	1662,2	100,00.

Aus einer warmen concentrirten Lösung schossen breite dünne Nadeln mit geringerem Wassergehalte an.

1,551 Grm. verloren bei 100° 0,352 Wasser = 22,6 p. C., bei 180° im Ganzen 0,509 Wasser = 32,81 p. C.

Das Salz enthält demnach 4 Aeq. Wasser:

$\dot{M}$ Na	= 987,2	68,69
4 Aq	= 450,0	31,31.

Der bei 100° stattfindende Wasserverlust entspricht nahe 3 Aeq. = 23,4 p. C.

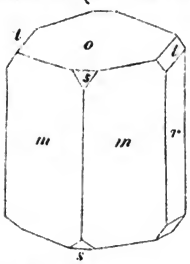
Neutrales mellithsaures Kali.

Die Krystalle sind der Verwitterung sehr unterworfen. Eine vom Herrn Professor Naumann gütigst ausgeführte Messung

Digitized by Google

gab folgende Resultate, die jedoch, da die Flächen nicht hinreichend spiegelnd waren, nur approximativ sind.

Krystallsystem rhombisch (1- und 1axig).



$m : m = \infty P$	$= 114^o$	$o = o P$
$s : o$	$= 151^o$	$m = \infty P$
$t : o$	$= 160^o$	$r = \infty \breve{P} \infty$
$m : r$	$= 123^o$	$t = \breve{P} \infty$
		$s = \tilde{P} \infty.$

Hieraus ergiebt sich, dass das Salz mit dem von G. Rose (Pogg. Ann. Bd. VII, 336) beschriebenen und Tab. IV, Fig. 4 abgebildeten Ammoniaksalze der Mellithsäure isomorph ist.

1,4735 Grm. des oberflächlich bereits etwas verwitterten Salzes verloren bei 170° 0,2965 Wasser = 20,1 %.

1,162 Grm. trocknes Salz gaben beim Glühen 0,844 kohlensaures Kali = 0,5753 = 49,51 % Kali.

Das getrocknete Salz ist demnach wasserfrei und das krystallisirte enthält 3 Aeq. Wasser.

	In 100 Th.	Gefunden.	
$\bar{M}$ =	600,0	50,46	—
$\dot{K}$ =	588,9	49,54	49,51
	1188,9	100,00.	
$\bar{M}\dot{K}$ =	1188,9	77,9	
3 Aq =	337,5	22,1	
	1526,4	100,0.	

Saures mellithsaures Kali.

Fügt man zu der concentrirten Lösung des neutralen Kalisalzes freie Mellithsäure hinzu, so schlägt sich ein feines Krystallpulver nieder, welches, wieder aufgelöst, beim Erkalten in

Digitized by Google

kleinen, perlmutterglänzenden breiten Krystallen sich wieder ausscheidet; es ist diess ein anderthalbsaures Salz.

1,006 Grm. des krystallisirten Salzes heftig geglüht, gaben, nachdem das geschmolzene kohlensaure Kali längere Zeit in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak erhitzt worden war, 0,450 Grm. kohlensaures Kali, oder 30,49 % KO.

0,874 Grm. desselben Salzes gaben, mit Kupferoxyd gemengt und verbrannt, 0,2155 Grm. Wasser und 0,661 Grm. Kohlensäure. Die Kohlensäurebestimmung ist zu hoch, da aus dem gebildeten kohlensauren Kali etwas Kohlensäure leicht ausgetrieben wird.

Die Zusammensetzung $2\,KO,\ 3\,\bar{M} + 9\,Aq$ entspricht der Analyse:

$2\,KO$	= 1177,8	29,51	30,49
$3\,\bar{M}$	= 1800,0	45,08	—
$9\,Aq$	= 1012,5	25,37	24,65.

Neutrales mellithsaures Ammoniak.

Das untersuchte Salz ist die unter Wasserverlust verwitternde, mit dem vorher beschriebenen neutralen Kalisalze isomorphe Modification.

1,050 Grm. gaben 1,052 Platin = 0,18144 Ammoniak = 17,22 p. C. = 14,47 Stickstoff.

0,833 Grm. gaben 0,810 Platin = 0,1397 Ammoniak = 16,77 p. C. = 13,81 Stickstoff.

0,661 Grm. gaben 0,422 Wasser = 7,09 p. C. H, und 0,587 $\dot{C}$ = 24,12 p. C. C.

0,723 Grm. gaben 0,465 Grm. Wasser und 0,657 $\dot{C}$, oder 7,14 p. C. H und 24,64 p. C. C.

2,351 Grm. gaben bei 100° 0,567 Grm. = 24,1 p. C. Wasser, mit Spuren von Ammoniak.

Die ganze Menge des Krystallwassers kann durch Erhitzung nicht ausgetrieben werden, indem dabei steigende Mengen von Ammoniak entweichen.

0,946 Grm. gaben 1,577 Grm. bei 100° getrocknetes Silbersalz = 48,79 Säure.

Diese Berechnung ist indess zu hoch, da das Silbersalz Ammoniak und mit diesem etwas Wasser zurückhielt.

Digitized by Google

Aus diesen Daten ergiebt sich die Formel:

$$C_4\ O_3 + NH_4\ O + 3\ HO,$$

wie folgende Vergleichungen zeigen:

	Berechnet.		Gefunden.
4 C =	300,0	23,76	24,12
N =	175,0	13,86	14,14
7 H =	87,5	6,93	7,09
7 O =	700,0	55,45	54,65
	1262,5	100,00	100,00.

	Berechnet.	Gefunden.
M	47,52	48,79
3 HO	26,73	24,1
NH_4O	25,74	26,08.

Wird das Salz in wenig Wasser gelöst und concentrirte Ammoniakflüssigkeit hinzugegossen, so fällt es feinpulverig zu Boden; nach und nach vereinigt sich diess zu wohlausgebildeten Krystallen. Man konnte vermuthen, dass das niedergefallene Salz eine andere Zusammensetzung habe; es wurde schnell abgepresst und zwischen Fliesspapier sehr schnell getrocknet.

0,731 Grm. des Salzes gaben **0,457** Grm. Wasser und **0,650** Grm. Kohlensäure oder **6,94**% H und **24,25**% C.

0,815 Grm. gaben **0,765** Grm. Platin oder **0,13195** Grm. Ammoniak = **16,18**% oder **24,76**% Ammoniumoxyd.

Das Salz war also unverändert niedergeschlagen worden.

Zuweilen erhält sich dieses Salz sehr lange unverändert, zuweilen verwittert es ohne bemerkbare äussere Ursache. Wöhler sah bereits, dass einzelne Krystalle nur partiell matt und undurchsichtig werden, während die andere Hälfte sich unverändert erhält. Es schien fast, als ob diese Umwandlung nur eine mechanische sei, indessen zeigte die Analyse der matt gewordenen Krystalle, dass sie in der That Wasser verloren hatten, und zwar ziemlich genau **1** Aeq.

1,054 Grm. der porcellanartigen Krystalle gaben bei der Verbrennung **0,593** Grm. Wasser und **0,994** Grm. Kohlensäure, oder **6,25**% H und **25,74**% C.

Darnach besteht dieses Salz aus:

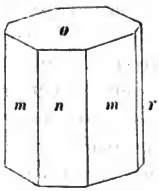
$$\bar{M},\ NH_4O,\ 2\,HO.$$

$\bar{M}$	= 600	52,17	26,08 C 26,08 O	
Am	= 325	28,26		
2 Aq	= 225	19,57		6,52 = 6 H
	1150	100,00.		

Digitized by Google

Dreifach-mellithsaures Ammoniak.

Wir haben oben angeführt, dass das durch Fällung von neutralem mellithsaurem Ammoniak mit schwefelsaurem Kupferoxyd erhaltene mellithsaure Kupferoxyd ammoniakhaltig ist. Ein gut ausgewaschenes Kupfersalz dieser Art wurde durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt und die erhaltene saure Flüssigkeit abgedampft. Es krystallisirte daraus ein saures Ammoniaksalz, dessen Form Herr Prof. Naumann zu bestimmen die Güte hatte. Die Messung ist wegen Unvollkommenheit der Krystalle nur approximativ. Die Krystallform rhombisch.



$m : m = 122^0 = \infty P$ $\quad o = o P$

$m : o = 90^0$ $\quad m = \infty P$

$r = \infty \breve{P} \infty$

$n = \infty \bar{P} \infty.$

Das Salz wurde im lufttrocknen Zustande analysirt.

0,680 Grm. gaben 0,799 Kohlensäure = 32,03 p. C. Kohlenstoff,
0,293 Wasser = 4,78 p. C. Wasserstoff.

1,631 Grm. gaben 1,855 Platinsalmiak (bei 150° getrocknet) = 6,3 p. C. Stickstoff.

Hieraus ergiebt sich die Formel: $C_{12} H_{10} NO_{16}$, welche giebt:

$$3 \bar{M} + NH_4O + 6 HO.$$

		In 100 Th.	
		Berechnet.	Gefunden.
12	C	32,1	32,03
10	H	4,5	4,78
	N	6,25	6,3
16	O	57,1	56,9.

Es ist dieses Salz, welches, nach Wöhler's Versuchen,

Digitized by Google

bei der Umwandlung der Euchronsäure mit Wasser von 200° sich bilden muss *).

Mellithsaures Kupferoxyd.

Fällt man ein neutrales Kupfersalz mit mellithsaurem Kali, so schlägt sich ein kalihaltiges Kupfersalz nieder, welchem durch Waschen das Kali höchst schwierig vollständig entzogen werden kann.

Wird essigsaures Kupferoxyd mit kalter, freier Honigsteinsäure vermischt, so bildet, bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit, sich eine dicke Gallerte von sehr hellblauer Farbe, welche so steif ist, dass das Gefäss umgewendet werden kann, ohne dass etwas herausfliesst. Essigsäure wird ausgeschieden. Wird die Gallerte abgepresst, so erscheint sie ganz weiss; beim Trocknen wird sie blau und krystallinisch. Ueberlässt man die steife Gallerte sich selbst, so sondern sich bei gewöhnlicher Temperatur kleine Krystallpünctchen aus, welche sich vergrössern und endlich zu kleinen, doch schon messbaren Krystallen werden, welche endlich in der sich auspressenden Flüssigkeit zu Boden fallen. Diese schönen, durchsichtigen, dunkelblauen Krystalle schliessen etwas Mutterlauge ein, von der sie sich schwer befreien lassen.

0,666 Grm. des Salzes gaben 0,2147 Grm. Aq und 0,5143 Grm. CO_2, oder 32,39 % Aq und 21,06 % C oder 42,12 % $\bar{M}$.
Im Schiffchen blieben 0,170 Grm. CuO oder 25,51 %.

Diess leitet zu der Zusammensetzung: 2 CuO, 3 $\bar{M}$ + 12 Aq.
Diese giebt:

2 CuO	= 993,2	23,97
3 $\bar{M}$	= 1800,0	43,44
12 Aq	= 1350,0	32,59
	4143,2	100,00.

Wird das essigsaure Kupferoxyd kochend mit Mellithsäure gefällt, so schlägt es sich flockig nieder. Beim Auswaschen wird es krystallinisch, während ihm Säure entzogen wird. Das zurückbleibende Salz ist neutral. Lufttrocken gaben

0,878 Grm. beim Verbrennen 0,255 Grm. Wasser und 0,6255 Grm. $\ddot{C}$, oder 29,04 % Aq und 19,42 % $\ddot{C}$ oder 38,84 % $\bar{M}$.

*) D. J. XXIII, 227.

Digitized by Google

0,628 Grm. gaben 0,204 Grm. Kupferoxyd oder 32,48 % CuO.

Diess giebt die Zusammensetzung: $CuO, \bar{M} + 4$ Aq.

CuO	= 496,6	32,12
$\bar{M}$	= 600,0	38,79
4 Aq	= 450,0	29,09
	1546,6	100,00.

Ammoniakhaltiges mellithsaures Kupferoxyd.

Es schien nicht uninteressant, die Zusammensetzung des Kupfersalzes kennen zu lernen, mit welchem das oben beschriebene dreifach-saure Ammoniaksalz dargestellt worden war.

Es bestand aus schön himmelblauen mikroskopischen Krystallen.

3,859 Grm., bei 120° getrocknet, wurden grünlich-blau und verloren langsam 1,056 Wasser mit Spuren von Ammoniak = 27,3 p. C.

1,371 Grm. des getrockneten Salzes gaben 0,438 Kupferoxyd = 31,9 p. C.

2,7555 Grm. *ungetrocknete* = 2,0031 getrocknete Substanz wurden mit Baryt gekocht, das Ammoniak in Salzsäure geleitet. Es wurden erhalten 0,320 Chlorammonium = 0,10175 Ammoniak = 5,08 p. C. Amm. im getrockneten Salze.

1,360 Grm., ungetrocknet, gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd:

0,533 Wasser = 39,20 %,

0,974 Kohlensäure = 19,53 % Kohlenstoff = 39,06 % Mellithsäure ($C_4 O_3$).

Hieraus scheinen sich folgende Formeln ableiten zu lassen:

Getrocknetes Salz: $3\,CuO + NH_3 + 4\,\bar{M} + 4\,HO$.

		Berechnet.	Gefunden.
3 $\dot{Cu}$	= 1489,8	32,72	31,9
NH_3	= 212,5	4,66	5,08
4 HO	= 450	9,88	
4 $\bar{M}$	= 2400	52,78.	

Digitized by Google

Wasserhaltiges Salz: $3\,(CuO + \bar{M} + HO) + NH_4O + \bar{M} + 15\,HO$.

Berechnet.			Gefunden.	
3 Cu	23,87		23,2	
NH_3	3,40	Wasser bei der Verbrennung erhalten = 39,66	27,3	Wasser = 39,2 p. C.
4 HO	7,21			
15 HO	27,04			
4 $\bar{M}$	38,47		39,06.	

Hiernach würde neben dem dreifach-mellithsauren Ammoniak 1 Aeq. Säure aus dem Salze bei der Zerlegung durch Schwefelwasserstoff frei werden. Die Flüssigkeit, aus welcher dieses Kupfersalz niedergefallen ist, enthält noch Mellithsäure aufgelöst. Fügt man zu derselben Ammoniak hinzu, so schlägt sich ein hellgrünes, basisches Salz nieder, welches etwas Ammoniak und, wenn schwefelsaures Kupferoxyd angewendet war, auch Schwefelsäure enthält, welche beide nicht durch Auswaschen entfernt werden können.

0,990 des lufttrocknen Salzes gaben bei der Verbrennung 0,209 Grm. Wasser und 0,307 Grm. Kohlensäure und hinterliessen 0,5355 Grm. Kupferoxyd, oder

8,45 % C, 2,34 % H, 54,09 CuO.

2,637 Grm. gaben nur 0,072 Grm. Salmiak, oder

0,86 % Ammoniak = 1,32 % Ammoniumoxyd.

2,9543 Grm. gaben 0,7805 Grm. schwefelsaure Baryterde, enthielten also 9,05 % Schwefelsäure.

Daraus folgt die Zusammensetzung:

CuO	54,09
$\bar{M}$	16,90
NH_4O	1,32
SO_3	9,05
HO	19,26
	100,62.

Betrachtet man die Schwefelsäure und das Ammoniak als unwesentlich zur Zusammensetzung und rechnet auf die Schwefelsäure zwei Aequivalente Kupferoxyd, so würde die wesentliche Zusammensetzung des basischen Salzes durch $3\,CuO, 3\,\bar{M} + 18\,Aq$ dargestellt werden. Ist die Schwefelsäure in chemischer Ver-

Digitized by Google

bindung darin enthalten, so würde das Salz sich darstellen als bestehend aus:

$$8\,CuO,\ 3\,\bar{M} + 4\,CuO,\ 2\,SO_3 + 18\,Aq.$$

Wahrscheinlich ist die Verbindung nur ein Gemenge.

Mellithsaurer Kalk und Baryt.

Die Salze der Mellithsäure mit Baryt und Kalk haben wir nur oberflächlich untersucht. Auch sie sind sehr schwer zu trocknen, beide scheinen aber wasserfrei bestehen zu können.

Mellithsaurer Kalk, durch Fällung von mellithsaurem Ammoniak mit Chlorcalcium erhalten, zeigte sich ammoniakhaltig. Die Menge des Ammoniaks war indessen offenbar unwesentlich, denn **2,105** Grm. des lufttrocknen Salzes gaben nur **0,008** Salmiak = **0,0025** Ammoniak.

3,678 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben, bei 130° getrocknet, nur sehr langsam **1,214** Wasser = **33,0** p. C.

0,805 Grm. getrocknetes Salz gaben, mit Schwefelsäure und Alkohol zersetzt, **0,681** Grm. schwefelsauren Kalk = **0,2804** Kalk oder **34,83** %.

Nach der Formel $\dot{Ca}\,\bar{M}$ müssten **36,84**, nach der des wasserhaltigen Salzes $\dot{Ca}\,\bar{M} + Aq$ aber **32,94** p. C. Kalk erhalten werden.

0,947 getrocknetes Barytsalz, mit geringem Ammoniakgehalt, gaben **0,852** schwefelsauren Baryt = **59,1** p. C. Baryt.

Das wasserfreie Salz sollte **61,4**, das wasserhaltige mit **1** Aeq. Wasser **57,3** p. C. Baryt liefern.

Aethermellithsäure.

Freie Mellithsäure, der noch etwas Schwefelsäure anhing, wurde anhaltend mit absolutem Alkohol gekocht, so dass der verdampfende Alkohol in den Kolben zurückfliessen konnte. Die Flüssigkeit wurde mit Baryt gesättigt, wobei schwefelsaurer und mellithsaurer Baryt sich abschieden, sodann einige Tage der Luft ausgesetzt, um den überschüssigen Baryt zu entfernen, und dann abfiltrirt. Das Filtrat, im Vacuum über Schwefelsäure eingetrocknet, hinterliess ein amorphes gummiartiges Barytsalz, das sich klar in Wasser löste. Auf der Oberfläche des Wassers zeigt das Salz eine drehende Bewegung, wie man sie u. A. bei

Digitized by Google

dem buttersauren Baryt wahrnimmt. Die Lösung giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge. Wird das Salz auf 100° erhitzt, so erleidet es eine partielle Zersetzung; es hinterlässt nach dem Auflösen in Wasser kohlensauren Baryt, der sich in verdünnter Salzsäure vollständig löste, zum Beweise, dass das Salz keine Aetherschwefelsäure enthielt. Auch die Löthrohrprobe zeigte die Abwesenheit jeder Spur von Schwefelsäure.

Das Salz wurde im Vacuum über Schwefelsäure so lange getrocknet, als es noch an Gewicht abnahm.

1,660 Grm. gaben, mit Schwefelsäure und dann nochmals mit Salpetersäure geglüht, 0,924 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,607 oder 36,57 p. C. Baryt, woraus sich das Atomgewicht der Säure zu 1661,6 berechnet.

Das Atomgewicht der Aethermellithsäure nach der Formel $2\,\bar{M} + C_4H_5O$ ist = 1662,5.

Bei der Verbrennung des Salzes zeigte sich eine unerwartete Schwierigkeit. Es hinterlässt beim Verbrennen an offner Luft mit dem kohlensauren Baryt eine unverbrennliche Kohle. Auch mit Kupferoxyd gemengt, selbst im Sauerstoffstrome, kann es nicht leicht vollständig verbrannt werden.

0,855 Grm. gaben, mit Kupferoxyd gemengt und im Sauerstoffstrome verbrannt:

0,199 Wasser = 2,58 p. C. H,
0,767 Kohlensäure = 24,46 p. C. C.

Rechnet man zu der gefundenen Kohlensäure die Kohlensäure, welche 36,57 Baryt zurückhalten, so erhält man im Ganzen 27,26 p. C. Kohlenstoff, was für die Zusammensetzung des äthermellithsauren Baryts nach der Formel $2\,\bar{M} + C_4H_5O + \dot{B}a$ durchaus nicht hinreichend ist.

Es wurde deshalb bei einer zweiten Verbrennung die Substanz nicht mit Kupferoxyd gemengt, sondern in ein gewogenes Glasschiffchen gebracht und dieses mittelst eines Platindrahts in die Röhre hinter das Kupferoxyd eingeschoben, so dass es das Oxyd nicht berührte. Bei diesem Versuche wurde nur auf den Kohlenstoff Rücksicht genommen, der Wasserstoff aber vernachlässigt.

0,622 Grm. gaben 0,394 $\dot{C}$ = 17,27 % C.

Im Schiffchen blieb ein schwarzer Rückstand, welcher sich

Digitized by Google

bei der stärksten Hitze der Lampe im Sauerstoffstrome nicht veränderte.

Dieser Rückstand wog 0,375 Grm. = 60,29 p. C. Ausser Kohle und kohlensaurem Baryt musste er Aetzbaryt enthalten, denn das Gewicht desselben vergrösserte sich beim Aussetzen an die Luft. Mit Wasser befeuchtet, reagirte er alkalisch, zum weitern Beweise, dass er neben kohlensaurem auch Aetzbaryt enthalten musste. Er wurde mit kohlensaurem Ammoniak befeuchtet und darauf scharf getrocknet. Er wog jetzt 0,385 Grm. = 61,8 p. C.

Die Kohlenstoffmenge im Salze lässt sich nach vorstehenden Daten leicht, wenigstens sehr annähernd, berechnen. 36,57 Baryt, welche im Salze gefunden worden, entsprechen 47,1 $\ddot{C}\,\dot{B}a$.

Die erste Wägung, bei welcher ein ätzbarythaltiger kohlensaurer Baryt gewogen wurde, gab 60,3 p. C. Rückstand. Zieht man hiervon 47,1 des kohlensauren Baryts ab, so erhält man 13,2 unverbrannte Kohle. Hierzu 17,27 Kohlenstoff, bei der Verbrennung als Kohlensäure erhalten, und 2,8 Kohlenstoff, welche bei dem Baryt als Kohlensäure zurückbleiben, gerechnet, erhält man 33,27 p. C. Kohlenstoff. Diese Menge muss etwas zu niedrig sein.

Geht man von der Zahl aus, welche das Gewicht des vollkommen mit Kohlensäure gesättigten Rückstandes ausdrückt, wobei das Resultat etwas zu hoch ausfallen muss, so erhält man:

	61,8
—	47,1
	14,7 C.
Dazu	17,27
und	2,8
	34,77.

Zwischen 33,27 und 34,77 p. C. Kohlenstoff muss die richtige Zahl liegen. Nimmt man das Mittel aus beiden = 34,02, so wird man sich jedenfalls nicht weit von der Wahrheit entfernen. Diese Zahl entspricht ziemlich genau der Formel des äthermellithsauren Baryts.

Digitized by Google

	Berechnet.	Gefunden.
12 C = 900,0	34,34	34,02
7 O = 700,0	26,72	26,83
5 H = 62,5	2,38	2,58
Ba = 958,0	36,56	36,57
2620,5	100,00	100,00.

Das neutrale mellithsaure Aethyloxyd haben wir zwar auch dargestellt, aber bis jetzt noch nicht in so reinem Zustande erhalten, um die Analyse anstellen zu können.

Wir verdanken die Gelegenheit, einige Untersuchungen über die Mellithsäure anzustellen, namentlich der Liberalität des Königl. Preuss. Oberbergamtes zu Halle und des Herrn Salinen-Directors v. Kummer zu Artern, welche uns eine bedeutende, mehrere Pfunde betragende Menge Honigstein zur Verfügung gestellt haben. Die Ueberlassung dieses kostbaren Materiales, für welche wir uns zu dem innigsten Danke verpflichtet fühlen, hat uns in den Stand gesetzt, auch einige genauere Untersuchungen über mehrere Zersetzungsproducte der Mellithsäure anzustellen, deren Resultate wir in einer spätern Abhandlung mittheilen werden.

XIII.

Untersuchungen über die Samen von Peganum Harmala.

Von

J. Fritzsche.

(Zweite Fortsetzung.) *)

(Aus dem *Bullet. de St. Pétersbourg.*)

II. Verwandlungen der Harmala-Alkaloïde.

A. Hydrocyanharmalin.

Die Reihe der zahlreichen Verwandlungsproducte, welche aus den beiden im Vorhergehenden ausführlich beschriebenen

*) Vergl. dieses Journ. Bd. XLII. S. 291.

Digitized by Google

Alkaloïden durch die Behandlung mit verschiedenen Agentien hervorgebracht werden können, eröffne ich mit einem aus dem Harmalin entstehenden Körper, welcher dadurch ein besonderes Interesse darbietet, dass bei seiner Bildung das Harmalin keine materielle Veränderung erleidet, sondern nur ganz einfach einen anderen Körper in seine Zusammensetzung aufnimmt, und dadurch zwar seiner es als Harmalin charakterisirenden Eigenschaften verlustig geht, keineswegs aber aufhört ein Alkaloïd zu sein. Dieses Verhalten wird noch bei weitem interessanter dadurch, dass der Körper, gegen welchen sich das Harmalin auf eine solche Weise verhält, eine Säure ist, die Cyanwasserstoffsäure nämlich, so dass also hier aus der Verbindung eines in der Natur vorkommenden Alkaloïdes mit einer Säure nicht so, wie man es der Analogie zufolge erwarten sollte, ein Salz, sondern ein neues, künstliches Alkaloïd hervorgeht. Die Verbindung des Harmalins mit der Cyanwasserstoffsäure wird nämlich durch Alkalien nicht im geringsten zerlegt oder angegriffen, und eben so wenig wird die Cyanwasserstoffsäure daraus durch stärkere Säuren ausgetrieben; diese letzteren vereinigen sich vielmehr mit der Verbindung ganz einfach zu Körpern, welche vollkommen den Charakter der Salze besitzen, zugleich aber auch auf das Bestimmteste von den Salzen des Harmalins verschieden sind, und es kann daher keinem Zweifel unterliegen, dass man es mit einem wirklichen Alkaloïde zu thun hat. Dieses Alkaloïd, welches ich Hydrocyanharmalin nennen will, bildet sich nicht nur durch directe Verbindung der beiden Bestandtheile, sondern auch durch gegenseitige Zersetzung von Harmalinsalzen und löslichen Cyanmetallen, und wie gross im Allgemeinen das Vereinigungsbestreben der beiden Körper ist, dafür hat man einen Maassstab in dem Umstande, dass die freie Cyanwasserstoffsäure sogar dem essigsauren Harmalin das Alkaloïd zu entreissen vermag.

Zur Darstellung des Hydrocyanharmalins kann man auf verschiedene Weise verfahren. Am schönsten erhält man es, wenn man in verdünnter alkoholischer Blausäure Harmalin bis zur Sättigung kochend auflöst und die erhaltene Lösung noch heiss filtrirt, worauf sich aus ihr beim Erkalten das neugebildete Alkaloïd in kleinen rhombischen Tafeln ausscheidet.

Man kann das Hydrocyanharmalin ferner darstellen, indem

Digitized by Google

man zu einer concentrirten Lösung von essigsaurem Harmalin Cyanwasserstoffsäure zusetzt; es erfolgt dann anfangs keine sichtbare Einwirkung; überlässt man jedoch die Flüssigkeit der Ruhe, so beginnt nach einiger Zeit Hydrocyanharmalin krystallinisch sich auszuscheiden, welches nun, da es unlöslich in Wasser ist, durch Auswaschen von der Mutterlauge getrennt werden kann. Die Menge der auf diese Weise sich ausscheidenden Verbindung ist jedoch gewöhnlich verhältnissmässig nur gering, und daher ist dieses Verfahren als Darstellungsmethode nicht vortheilhaft.

Augenblicklich kann man beliebig grosse Mengen des neuen Alkaloïdes bilden, wenn man eine Lösung eines Harmalinsalzes entweder mit einer Lösung von Cyankalium oder auch zuerst mit überschüssiger Cyanwasserstoffsäure und dann mit einem Alkali versetzt, wodurch in beiden Fällen Harmalin in jener eigenthümlichen Verbindung mit Cyanwasserstoffsäure ausgefällt werden kann. Aus kalten wässrigen Lösungen erhält man auf diese Weise ein nicht krystallinisches, auch unter dem stärksten Mikroskope nur als formlose Flocken erscheinendes Präparat, welches beim langsamen Trocknen an der Luft eine theilweise, schon durch den Geruch nach Cyanwasserstoffsäure sich zu erkennen gebende Zersetzung und Verwandlung in Harmalin erleidet. Diesem Uebelstande kann man dadurch begegnen, dass man das Alkaloïd noch feucht in Alkohol bei einer seinem Kochpuncte nahen Temperatur auflöst und aus dieser Lösung durch langsames Erkalten krystallisiren lässt, oder dass man sich einer alkoholischen Harmalinlösung zur Fällung bedient, aus welcher man sogleich ein krystallinisches Product erhält. Ein durch Harmalin verunreinigtes Präparat kann man dadurch reinigen, dass man es mit Wasser anrührt und dann bis zur sauren Reaction Essigsäure hinzusetzt, welche das Harmalin mit grosser Leichtigkeit auflöst, während sie das Hydrocyanharmalin in verdünntem Zustande und namentlich, wenn sie nicht lange mit ihm in Berührung bleibt, verhältnissmässig nur unbedeutend angreift. Man kann dann das ungelöst gebliebene und nun von Harmalin freie Hydrocyanharmalin entweder sogleich durch Filtriren von der Flüssigkeit trennen, oder erst nachdem man ihr noch Cyanwasserstoffsäure und Alkali in hinreichender Menge zur

Digitized by Google

gänzlichen Umwandlung des in ihr enthaltenen Harmalins in Hydrocyanharmalin zugesetzt hat.

Das Hydrocyanharmalin bildet in reinem Zustande farblose, dünne rhombische Tafeln, welche ich zwar bis zum Durchmesser einer halben Linie erhalten habe, deren genauere krystallographische Bestimmung jedoch ihrer geringen Dicke wegen unmöglich war. In krystallinischem Zustande verändert es sich nicht an der Luft und kann nicht nur bei dem gewöhnlichen Luftdrucke unverändert aufbewahrt werden, sondern erleidet auch keine Zersetzung weder im luftverdünnten Raume, noch auch wenn man es in trocknem Zustande bis + 100° erhitzt. In noch höherer Temperatur aber fängt es an sich zu zersetzen in Cyanwasserstoffsäure, welche entweicht, und in Harmalin, welches zurückbleibt: eine Zersetzung, welche bei + 180° ungefähr vollständig erfolgt. Eine gleiche Zersetzung erleidet das Hydrocyanharmalin beim Kochen mit Wasser, während dieses bei der gewöhnlichen Temperatur ohne alle Einwirkung auf dasselbe ist; und auch beim Kochen mit Alkohol, worin es in der Kälte nur in geringer, in der Wärme dagegen in grösserer Menge löslich ist, findet ein Entweichen von Cyanwasserstoff statt. Eben so leicht also, wie das neue Alkaloïd sich aus den genannten beiden Bestandtheilen bildet, zerfällt es auch wieder in dieselben und bietet demnach auch in dieser Beziehung ein grosses Interesse dar.

Bei der Ausmittelung der Zusammensetzung des Hydrocyanharmalins konnte es sich nur darum handeln, ob die beiden dasselbe als nächste Bestandtheile constituirenden Körper darin zu gleichen Aequivalenten, oder in einem complicirteren Verhältnisse enthalten sind, und ferner, ob bei ihrem Zusammentreten eine Aufnahme oder eine Ausscheidung von Wasser stattfindet. Die erste Frage habe ich sowohl durch die Elementaranalyse beantwortet, als auch durch die Bestimmung der Mengen der Producte, in welche das Hydrocyanharmalin beim Erhitzen zerfällt, und dabei gefunden, dass es aus gleichen Aequivalenten Harmalin und Cyanwasserstoff zusammengesetzt ist. Die zweite Frage aber beantwortet sich aus der letzteren Bestimmung dadurch von selbst, dass das Hydrocyanharmalin weder bei seinem Zerfallen in die genannten beiden Bestandtheile Wasser abgiebt, noch auch Wasser dabei aufnimmt. Da nun auf diese Weise die Zusammensetzung des neuen Alka-

Digitized by Google

loïdes schon indirect ausgemittelt werden konnte, so habe ich bei der Elementaranalyse keine besondere Sorgfalt auf die Erlangung ganz genauer Resultate verwendet. Bei der einen mit demselben angestellten Verbrennung erhielt ich von **0,520** Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz **1,331** Grm. Kohlensäure und **0,304** Grm. Wasser. Diese Mengen entsprechen **0,3634** Grm. oder **69,89** p. C. Kohlenstoff und **0,03377** Grm. oder **6,49** p. C. Wasserstoff; Zahlen, welche namentlich unter den obwaltenden Umständen hinreichend genau mit den durch Berechnung sich ergebenden übereinstimmen.

		In 100 Theilen	
		berechnet.	gefunden.
C_{20}	= 2178,48	70,481	69,89
H_{20}	= 187,20	6,057	6,49
N_4	= 525,18	16,991	
O_2	= 200,00	6,471	
	3090,86	100,000.	

Beim Erhitzen des Hydrocyanharmalins im Chlorzinkbade unter Darüberleiten eines Luftstromes, welcher zur Absorption des Cyanwasserstoffs durch einen Kaliapparat nebst Chlorcalciumrohr geleitet wurde, verloren **1,296** Grm. Hydrocyanharmalin **0,142** Grm. oder **10,96** p. C., welche von der Kalilauge aufgenommen worden waren, und es blieben **1,154** Grm. oder **89,04** p. C. Rückstand, welcher sich mit Leichtigkeit in verdünnter Essigsäure löste und überhaupt alle Eigenschaften des Harmalins besass. Die Resultate dieses Versuches stimmen, wie die folgende Zusammenstellung ergiebt, so genau mit der Berechnung überein, dass ich seine Wiederholung für überflüssig hielt, zumal da ich bei der Analyse des chlorwasserstoffsauren Hydrocyanharmalins noch direct die Menge des Cyanwasserstoffs bestimmt habe.

		In 100 Theilen	
		berechnet.	gefunden.
1 At. Harmalin	= 2753,08	89,072	89,04
1 At. Cyanwasserstoff	= 337,78	10,928	10,96.
	3090,86	100,000	100,00.

Das Hydrocyanharmalin ist also entstanden durch Zusammentreten gleicher Aequivalente von Harmalin und Cyanwasserstoffsäure, und zwar ist die Verbindung in einer solchen Weise vor sich gegangen, dass der neu entstandene Körper die basi-

Digitized by Google

schen Eigenschaften des Harmalins beibehalten hat und gleich ihm sich mit Säuren zu Salzen zu verbinden vermag.

Salze des Hydrocyanharmalins.

Diese Salze sind so zusammengesetzt, dass in ihnen die Säure genau so viel von dem neuen Alkaloïde aufgenommen hat, als der Menge des zu ihrer Sättigung erforderlichen Harmalins entspricht; sie besitzen aber eine noch geringere Beständigkeit, als die Basis in freiem Zustande, und zerfallen sehr leicht in Cyanwasserstoff und die entsprechenden Harmalinsalze. Ein solches Zerfallen erfolgt theilweise schon vor und während ihres Ausscheidens aus den Behufs ihrer Darstellung gemachten Lösungen des Alkaloïdes in Säuren, und zwar um so leichter, je verdünnter diese Lösungen sind; namentlich leicht aber findet dasselbe statt beim Trocknen der bereits abgeschiedenen Salze, oder auch, wenn diess ohne Zersetzung gelungen ist, beim Aufbewahren derselben; eine Zersetzung, welche sich sowohl durch den Geruch nach Cyanwasserstoff, als auch durch die gelbe Farbe zu erkennen giebt, welche die ursprünglich farblosen Salze dabei annehmen. Es ist daher schwer, diese Salze in hinreichend reinem Zustande zu erhalten, um sie zur Analyse verwenden zu können, und es ist mir diess auch nur mit dem chlorwasserstoffsauren gelungen; da sie jedoch hauptsächlich nur ihrer Existenz wegen von Interesse sind, so habe ich sie für jetzt wenigstens nicht ausführlich studirt, sondern nur einige davon darzustellen versucht und die Zusammensetzung eines derselben analytisch bestimmt.

Zur Darstellung der Salze des Hydrocyanharmalins muss man das schon fertig gebildete Alkaloïd in Säuren auflösen, von welchen jedoch nicht alle damit Verbindungen eingehen zu können scheinen. So löst z. B. kalte concentrirte Essigsäure das Alkaloïd zwar allmählig auf, allein es gelang mir nicht, aus dieser Auflösung ein festes essigsaures Hydrocyanharmalin zu gewinnen, und schon die gelbe Farbe, welche die Auflösung besitzt, macht es wahrscheinlich, dass das Harmalin darin nicht mehr mit dem Cyanwasserstoff verbunden ist. Die Darstellung der Salze des Hydrocyanharmalins gelang mir nicht durch Uebergiessen von Harmalinsalzen mit Cyanwasserstoffsäure, und ich erhielt auf diesem Wege nur Auflösungen, von welchen die Cyanwasser-

Digitized by Google

stoffsäure beim freiwilligen Verdampfen abdunstete, ohne eine Vereinigung mit dem Harmalin eingegangen zu sein. Auch als ich eine Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Harmalin in Cyanwasserstoffsäure mit concentrirter Salmiaklösung versetzte, schied sich nur salzsaures Harmalin aus, und es muss demnach die Chlorwasserstoffsäure eine grössere Verwandtschaft zum Harmalin besitzen, als zum Hydrocyanharmalin.

Chlorwasserstoffsaures Hydrocyanharmalin (Hydrocyanharmalin-Ammoniumchlorid) erhält man, wenn man Hydrocyanharmalin zuerst mit etwas Wasser oder Weingeist übergiesst und dann eine hinreichende Menge Chlorwasserstoffsäure zusetzt. Grössere Krystalle des Alkaloïdes wandeln sich auf diese Weise scheinbar mit Beibehaltung ihrer Form in das chlorwasserstoffsaure Salz um; durch das Mikroskop erkennt man aber, dass sie sich dabei in zusammenhängende kleinere Krystalle dieses Salzes umgewandelt haben, welche zuweilen nach einer grossen Regelmässigkeit sowohl unter sich als auch im Verhältnisse zu dem Mutterkrystalle des Alkaloïdes angeordnet sind. Wendet man dagegen das Alkaloïd in feinvertheiltem Zustande an, so wie man es durch Niederschlagen einer mit Cyanwasserstoffsäure versetzten Harmalinlösung durch Ammoniak erhält, so löst sich bei hinreichender Gegenwart von Wasser oder Alkohol im ersten Augenblicke nach dem Zusatze von Salzsäure Alles zu einer klaren Flüssigkeit auf und erst allmählig scheidet sich dann das Salz als feines, aus einzelnen, schön ausgebildeten Individuen bestehendes Krystallmehl aus. Diese Krystalle sind auf das Bestimmteste von denen des chlorwasserstoffsauren Harmalins verschieden und durch das Mikroskop auf den ersten Blick davon zu unterscheiden; denn während diese die Form langer, gelber Prismen besitzen, erscheinen die des chlorwasserstoffsauren Hydrocyanharmalins unter dem zusammengesetzten Mikroskope als farblose, mit secundären Flächen versehene Rhombenoctaëder. Wenn man sie nicht zu lange mit der Mutterlauge stehen und diese namentlich nicht damit verdampfen lässt, so bleiben sie von eingemengtem salzsaurem Harmalin vollkommen frei und lassen sich durch Sammeln auf einem Filter, Auswaschen und möglichst schnelles Trocknen zwischen oft erneutem Fliesspapier in einem Zustande erhalten, in welchem sie nun sich einige Zeit wenigstens ohne Zersetzung aufbewahren lassen und zugleich hinrei-

Digitized by Google

chend rein sind, um zur Analyse verwendet werden zu können. Diese wurde mit einem auf solche Weise dargestellten Präparate auf die Weise ausgeführt, dass das Salz zuerst zur Austreibung der Cyanwasserstoffsäure mit Wasser gekocht und die Dämpfe in eine kaltgehaltene Lösung von salpetersaurem Silber geleitet, dann aber aus der rückständigen Lösung zuerst das Harmalin durch Ammoniak und aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit die Chlorwasserstoffsäure durch salpetersaures Silber gefällt wurden.

0,670 Grm. lufttrocknen Salzes gaben dabei:

1) 0,316 Grm. Cyansilber, welchem 0,0637 Grm. oder 9,51 p. C. Cyanwasserstoff entsprechen.
2) 0,339 Grm. Chlorsilber, welchem 0,08617 Grm. oder 12,86 p. C. Chlorwasserstoff entsprechen.
3) 0,500 Grm. oder 74,63 p. C. Harmalin.

Die beiden ersten Zahlen stimmen, wie die folgende Zusammenstellung ergiebt, mit der Berechnung vollkommen überein, und wenn diess auch nicht mit dem Harmalin der Fall ist, so liegt der Grund davon in der beim Harmalin erörterten, nicht völligen Unlöslichkeit dieses Alkaloïdes in Wasser.

		In 100 Theilen	
		berechnet.	gefunden.
1 At. Harmalin	2753,08	77,625	74,63
1 At. Cyanwasserstoff	337,78	9,524	9,51
1 At. Chlorwasserstoff	455,76	12,851	12,86
	3546,62	100,000	97,00.

Schwefelsaures Hydrocyanharmalin (schwefelsaures Hydrocyanharmalin-Ammoniumoxyd) erhält man durch Uebergiessen des Alkaloïdes mit Schwefelsäure, wobei man je nach der Concentration der Säure verschiedene Erscheinungen beobachtet. Die concentrirteste Säure löst das Alkaloïd ohne alle Zersetzung zu einer gelben Flüssigkeit auf, welche sowohl durch freiwilliges Anziehen von Wasser, als auch durch vorsichtiges Vermischen damit farblos wird und nun Krystalle von schwefelsaurem Hydrocyanharmalin absetzt. Eine wenig verdünnte Säure wandelt das Alkaloïd mit scheinbarer Beibehaltung seiner Form, ohne vorhergegangene sichtbare Auflösung, in das schwefelsaure Salz um; bringt man dagegen feinvertheiltes Alkaloïd mit hinreichend verdünnter Säure zusammen, so löst sich anfangs Alles zu einer klaren und farblosen Flüssigkeit auf und aus dieser scheidet

Digitized by Google

sich nach einiger Zeit ein Theil des Salzes in compacten mikroskopischen Krystallen aus, welche mit denen des schwefelsauren Harmalins eben so wenig verwechselt werden können, als diess bei dem salzsauren Salze der Fall ist.

Salpetersaures Hydrocyanharmalin (salpetersaures Hydrocyanharmalin-Ammoniumoxyd). Bringt man Hydrocyanharmalin mit Salpetersäure zusammen, so entsteht aus der Vereinigung der beiden Körper zuerst ein ölartiger, in der Mutterlauge schwimmender Körper, welcher erst nach einiger Zeit zu einer festen krystallinischen Masse erhärtet. Feinvertheiltes und mit vielem Wasser angerührtes Alkaloïd löst sich durch Zusatz von Salpetersäure zu einer klaren Flüssigkeit auf, welche nach einiger Zeit Krystalle des salpetersauren Salzes, gewöhnlich aber auch sehr bald salpetersaures Harmalin absetzt.

Betrachtungen über die Zusammensetzungsart des Hydrocyanharmalins.

Wirft man nun die Frage auf, wie man sich die Zusammensetzung des eben beschriebenen Alkaloïdes vorzustellen habe, um das mit den gewöhnlichen Gesetzen im Widerspruche stehende Verhalten der Cyanwasserstoffsäure zum Harmalin zu erklären, so wird die Beantwortung derselben leicht, sobald man mit Berzelius die Alkaloïde als gepaarte Ammoniakverbindungen betrachtet, in denen Körper der verschiedensten Art als Paarlinge auftreten können. Dieser Ansicht zufolge müssen wir dem Paarlinge des Harmalins (C_{27} H_{22} N_2 O_2) die Eigenschaft zuschreiben, sich mit Säuren verbinden zu können, und das Hydrocyanharmalin als einen Körper betrachten, in welchem dieser Paarling sich mit der Cyanwasserstoffsäure verbunden hat, ohne aus seiner innigen Verbindung mit dem Ammoniak auszutreten. Demnach ist also das Hydrocyanharmalin ein mit einem salzartigen Körper gepaartes Ammoniak und schliesst sich denjenigen Alkaloïden an, in welchen der Paarling ein salpetrigsaures organisches Oxyd ist. Die Erklärung des Umstandes, dass die Cyanwasserstoffsäure gleichsam dem Ammoniak vorbeigeht und nicht gleich anderen Säuren mit ihm sich verbindet, ist in der geringen Verwandtschaft des Ammoniaks zur Cyanwasserstoffsäure zu suchen, welche hier von der des Paarlings

Digitized by Google

übertroffen wird; dass auch diese jedoch nicht gross sein könne, geht hervor sowohl aus dem leichten Zerfallen des freien Alkaloïdes in seine Bestandtheile, als auch aus der leichten Umwandlung der Salze des Hydrocyanharmalins in Harmalinsalze durch Entweichen von Cyanwasserstoff. Wenn aber diese leichte Zersetzbarkeit eines salzartigen Körpers in eine entweichende Wasserstoffsäure und in einen zurückbleibenden, mit basischen Eigenschaften begabten Körper auf den ersten Blick sonderbar erscheint, so brauche ich nur an das Verhalten der Chlorwasserstoffsäure zur Thonerde und anderen verwandten Basen zu erinnern, welches eine vollkommene Analogie mit Obigem darbietet. Dass andere Säuren sich nur mit dem Ammoniak und nicht auch mit dem Paarlinge des Harmalins verbinden, wenn man dieses Alkaloïd mit einem Ueberschusse von ihnen zusammenbringt, lässt sich dadurch erklären, dass die grössere Verwandtschaft des Harmalins zu diesen Säuren die Bildung solcher Verbindungen verhindere; wenn diese aber auf gewöhnlichem Wege nicht hervorgebracht werden können, so schliesst diess noch keineswegs die Möglichkeit ihrer Existenz aus, und es ist vielmehr wahrscheinlich, dass wir mit der Zeit mehrere derartige Körper nicht allein vom Harmalin, sondern auch von anderen Basen kennen lernen werden, so dass das Hydrocyanharmalin der Ausgangspunct für die Entdeckung zahlreicher anderer künstlicher Alkaloïde zu werden verspricht. Eben so ist es nicht unwahrscheinlich, dass auch ein cyanwasserstoffsaures Salz des Harmalins existiren kann, und dass mit der Zeit die Darstellung desselben gelingen werde.

Wenn nun einerseits die Ansichten von Berzelius über die Natur der Alkaloïde die Zusammensetzungsart des Hydrocyanharmalins erklären, so dient andererseits dieses Alkaloïd wiederum jenen Ansichten zur Stütze. Gerade des leichten Eintretens und Austretens der Cyanwasserstoffsäure wegen können wir uns hier ein deutlicheres Bild von der Zusammensetzungsart des mit dem Ammoniak gepaarten Körpers machen und mit grösserer Sicherheit eine rationelle Formel für das Hydrocyanharmalin aufstellen, als für die meisten anderen Alkaloïde. Dem zufolge erhalten wir nun für das Hydrocyanharmalin und die von ihm angeführten Salze folgende rationelle Formeln und nach ihnen gebildete wissenschaftliche Benennungen und Symbole:

Digitized by Google

Hydrocyanharmalin-Ammoniak = *hcyhml* Ak =
$(C_{27} H_{22} N_2 O_2 + \ddot{C}yH) + Ak.$
Hydrocyanharmalin-Ammoniumchlorid =
$[(C_{27} H_{22} N_2 O_2 + \ddot{C}yH) + Am]\,\ddot{C}l =$ *hcyhml* Am Cl.
Schwefelsaures Hydrocyanharmalin-Ammoniumoxyd =
$[(C_{27} H_{22} N_2 O_2 + \ddot{C}yH) + \dot{A}m]\,\ddot{S} =$ *hcyhml* $\dot{A}m\,\ddot{S}$.

Verwandlungen des Hydrocyanharmalins.

Obgleich das Hydrocyanharmalin nur eine sehr geringe Beständigkeit besitzt, so findet doch bei der Einwirkung kräftiger oxydirender Substanzen auf dasselbe kein Zerfallen in Harmalin und Cyanwasserstoffsäure statt, sondern es wirken diese Substanzen auf das Hydrocyanharmalin als solches ein und es bilden sich dabei eigenthümliche, von den unter denselben Umständen aus dem Harmalin entstehenden gänzlich verschiedene Verwandlungsproducte. Es ist nicht meine Absicht, diese hier ausführlich zu beschreiben, und ich behalte mir diess vielmehr vor, bis ich die näher liegenden Capitel des mir zur Aufgabe gestellten Gegenstandes abgehandelt haben werde; allein Einiges davon, was zur Charakteristik des Hydrocyanharmalins beitragen kann, will ich schon hier kurz anführen.

Versetzt man feinzertheiltes, mit Wasser angerührtes Hydrocyanharmalin mit einem grossen Ueberschusse von Salpetersäure und erhitzt nun dieses Gemenge zum Sieden, so nimmt die Flüssigkeit, während sich der grösste Theil des Alkaloïdes auflöst, beim Kochen unter Entwickelung von salpetriger Säure bald eine schön purpurrothe Farbe an, und wenn man sie dann noch heiss filtrirt, so setzt sich aus ihr beim Erkalten ein prächtig rother pulverförmiger, unter dem Mikroskope als runde nichtkrystallinische Körner erscheinender Körper ab. Aus der davon abfiltrirten Mutterlauge scheidet sich eine weitere Menge dieses Körpers beim Verdünnen mit Wasser aus, und dasselbe findet auch beim unvollständigen Sättigen mit Ammoniak statt, ein Ueberschuss von Ammoniak aber schlägt daraus einen schön grünen Körper nieder, in welchen sich auch der bereits ausgeschiedene rothe Körper beim Zusammenbringen mit Ammoniak augenblicklich umwandelt. Dieser rothe Körper, dem ich nicht eher einen Namen geben will, bis ich ihn genauer studirt haben werde, besitzt nur eine geringe Beständigkeit; in Alkohol z. B.

Digitized by Google

löst er sich zwar ziemlich leicht mit schöner Purpurfarbe auf, allein diese Farbe geht bald in eine schmuziggelbe über und es gelingt nicht, durch Verdampfen der rothen Lösung den rothen Körper unverändert wieder zu erhalten. Aether nimmt damit keine rothe Farbe an, zieht jedoch daraus eine beim Verdampfen zurückbleibende Substanz aus, von welcher noch auszumitteln ist, ob sie nur ein Gemengtheil oder schon ein Verwandlungsproduct ist. Dieser rothe Körper ist übrigens nicht das einzige sich bildende Product, denn beim Abdampfen der sauren, von Wasser nicht mehr gefällt werdenden Lösung bleibt noch ein gelber harzartiger, in Alkalien mit braungelber Farbe löslicher Körper zurück. Auch erhält man ein bei weitem weniger rothes Product, wenn man das mit Wasser angerührte Alkaloïd allmählig in kochende Salpetersäure einträgt, und wendet man Alkohol statt des Wassers an, so scheiden sich beim Erkalten mehrere Körper aus. Ein harzartiges Product bildet sich ferner, wenn man Hydrocyanharmalin mit Chlorwasserstoffsäure übergiesst und damit erhitzt, nachdem man vorher noch chlorsaures Kali zugesetzt hat; aus allem diesen geht aber hervor, dass die Verwandlungsproducte des Hydrocyanharmalins noch ein sorgfältiges Studium erfordern.

XIV.

Ueber das Harmalaroth.

Von

J. Fritzsche.

(Aus dem *Bulletin de St. Pétersbourg.*)

Vor einiger Zeit wurde mir mitgetheilt, dass der Apotheker Elsingk in Taganrog vor mehreren Jahren das Goebel'sche Geheimniss der Bereitung eines rothen Farbstoffes aus den Harmalasamen käuflich an sich gebracht habe, seitdem aber verstorben sei, und dass seine Erben dieses Geheimniss nicht selbst

Digitized by Google

auszubeuten beabsichtigen, sondern es wieder zu verkaufen wünschen. Aus dem mir vorgelegten Kaufcontracte ersah ich, dass Herr Prof. Goebel sich durch denselben zur Geheimhaltung seines Verfahrens verpflichtet hat und dass eine Bekanntmachung desselben nur von dem Besitzer jenes Contractes ausgehen kann; da nun aber eine solche deshalb sehr wünschenswerth ist, damit endlich die seit 10 Jahren schwebenden Fragen gründlich gelöst werden, in wiefern der Harmalafarbstoff das ihm reichlich gespendete Lob verdiene, und ob er in der That nicht nur mit anderen rothen Farbstoffen rivalisiren, sondern dieselben sogar verdrängen könne, so brachte ich alle diese Umstände zur Kenntniss des Herrn Ministers des Innern, Wirklichen Geheimen Rathes von Peroffsky, welcher in Folge dessen den Ankauf des Goebel'schen Geheimnisses von den Elsingk'schen Erben für die Regierung Behufs der Veröffentlichung zu befehlen kürzlich geruht hat. Man kann demnach einer baldigen Bekanntwerdung dieses Gegenstandes entgegensehen und deshalb scheint es mir jetzt an der Zeit, die Resultate der Beobachtungen und Versuche, welche ich über die praktische Darstellung des Harmalarothes bereits vor längerer Zeit angestellt und sowohl im Jahre 1843 dem Ministerio der Reichsdomainen mitgetheilt, als auch am 22. December desselben Jahres bei der Academie in einem versiegelten Pakete deponirt habe, in gedrängter Kürze bekannt zu machen.

Die Harmalasamen lassen sich sehr leicht in einen rothen Farbstoff dadurch umwandeln, dass man sie in gepulvertem Zustande *) in einem verschlossenen Gefässe mit Alkohol stark anfeuchtet und dann ruhig stehen lässt. Nach Verlauf einer Woche hat gewöhnlich das Pulver schon eine dunkelrothe Farbe angenommen, welche durch weiteren Zusatz neuer Mengen von Alkohol allmählig noch schöner, lebhafter und reiner wird. Durch zweiwöchentliches Stehen und Anwendung von einem Gewichtstheil 80procentigen Alkohols auf zwei Gewichtstheile Samenpulver habe ich auf diese Weise ein Product erhalten, welches von einer mir mitgetheilten Probe des nach dem Goebel'schen Verfahren bereiteten Farbstoffes nicht zu unterscheiden ist.

*) Man kann zwar die Samen auch in unzerkleinertem Zustande anwenden, allein diess ist, wie es mir scheint, weniger vortheilhaft.

Digitized by Google

Proben des Goebel'schen und des von mir auf die angegebene Weise dargestellten Farbstoffes sowohl, als auch mit jedem von beiden gefärbter Zeuge, welche ich hierbei der Academie vorzulegen die Ehre habe, dienen zum Beweise dieser Behauptung.

Die von mir befolgte Darstellungsweise des rothen Farbstoffes gründet sich auf eine im Journale des Ministeriums des Innern von 1837, Heft 11, S. 339 mitgetheilte alte Vorschrift, nach welcher man die Samen in einem mit beiden Böden versehenen Fässchen mit einer Auflösung von Salpeter und Salmiak in Kornbranntwein (zu $\frac{1}{4}$ Pfund von jedem dieser Salze auf einen Eimer Branntwein) übergiessen und dann sechs Monate lang stehen lassen, während dieser Zeit aber darauf sehen soll, dass das Fässchen bald auf dem einen und bald auf dem anderen Boden stehe, damit die Samen immer gehörig feucht sind. Das Wesentliche bei diesem Verfahren ist die Anwendung des Weingeistes; Salpeter und Salmiak können nach meiner Meinung nur in sofern von Nutzen sein, als sie zuerst die in den Samen fertig gebildet enthaltenen Alkaloïde und später den aus ihnen entstehenden rothen Farbstoff in salpetersaure Verbindungen umwandeln, welche schon an und für sich schwerlöslich sind, noch weniger löslich aber in Salzlösungen, und deshalb während der Fabrication in den Samen zurückgehalten werden. Da nun also das auf die Anwendung des Weingeistes gegründete Verfahren der Darstellung des Harmalarothes eine längst bekannte Sache ist, welche nur eine Zeit lang in Vergessenheit gerathen zu sein schien, so lässt sich mit Recht erwarten, dass das in dem angeführten Journalartikel und anderwärts als eine Entdeckung bezeichnete Goebel'sche Verfahren ein anderes sei, was auch schon daraus hervorgeht, dass man, ebenfalls nach jenem Journalartikel, den Worten Goebel's zufolge, kleine Mengen von der Farbe in einer Viertelstunde darstellen kann, während grössere Mengen einen bis zwei Tage Zeit erfordern sollen.

Ueber den chemischen Bildungsprocess des rothen Farbstoffes vermittelst Alkohols kann ich bis jetzt nur so viel sagen, dass der Alkohol dabei eine wichtige Rolle spielen muss, indem der Geruch darnach in dem Maasse verschwindet, als das rothe Pigment entsteht; eine Absorption von Sauerstoff findet dabei nicht statt und es ist daher nicht wahrscheinlich, dass der rothe

Digitized by Google

Körper in Folge einer Oxydation des Harmalins entstehe, wie Goebel (Liebig's Annalen XXXVIII, S. 363) meint. Zur Erklärung dieses Processes ist vor allen Dingen die Abscheidung des färbenden Stoffes in reinem Zustande und die genaue Kenntniss seiner Zusammensetzung unumgänglich nöthig; erstere aber ist mit sehr grossen Schwierigkeiten verbunden und ich bin damit, trotz vielfacher Versuche darüber, noch nicht vollkommen im Reinen. Er wird aus seinen Auflösungen in Säuren durch Alkalien als nichtkrystallinischer, flockiger, fast gallertartiger, das Filter sehr verstopfender, nur sehr wenig in Wasser löslicher Niederschlag von schön purpurrother Farbe ausgeschieden und wandelt sich beim Trocknen in eine undurchsichtige, dunkelfarbige, grünlich schillernde Substanz um, von welcher ich der Academie eine Probe vorzulegen die Ehre habe; schon beim Trocknen scheint dieser Stoff jedoch eine Veränderung erlitten zu haben, denn durch Auflösen desselben und abermaliges Niederschlagen erhält man ihn nicht mehr schön purpurfarben, sondern gelbroth. Hoffentlich wird es mir durch weitere Versuche gelingen, das noch Dunkle über diesen Gegenstand aufzuklären, welchem ich ein besonderes Capitel in meiner ausführlichen Abhandlung über die Harmalasamen zu widmen gedenke.

XV.

Ueber die Entwickelung und Zusammensetzung der Conferven.

Von

Mitscherlich.

(Aus den Berichten der Berl. Academie.)

Erster Theil.

Durch die Einfachheit ihrer Formen und ihre rasche Entwickelung eignen sich die Conferven eben so gut, als die Hefe, um die Vermehrung und das Wachsthum der Zellen zu studiren

Digitized by Google

und die chemischen Processe, welche dabei stattfinden, zu untersuchen. Unter allen Conferven, welche der Verfasser für diesen Zweck untersucht hat, ist es vorzugsweise *Conferva glomerata,* bei welcher die einzelnen Theile der Zellen am ausgezeichnetsten von einander getrennt sind und die am besten ausdauert und sich sogar unter dem Mikroskop gut entwickelt; es ist dieses dieselbe Conferve, bei welcher H. v. Mohl die Theilung der Zellen auf eine so schöne Weise nachgewiesen hat, indem er verschiedene Exemplare zu verschiedenen Epochen ihrer Entwickelung untersuchte.

Um die Entwickelung der *Conferva glomerata* zu beobachten, wurde sie auf eine Glasplatte gelegt und mit einer dünnen Glasplatte von 1 Zoll Breite und 2 Zoll Länge bedeckt. Um diese obere Platte wurde, wo sie die andere berührte, ein lockerer baumwollener Faden gelegt, dessen Enden in ein neben dem Mikroskop stehendes Glas mit Wasser hingen; das Niveau desselben war nur ein wenig niedriger als die Glasplatte und wurde durch Zugiessen in diesem Stande erhalten; wenn durch den Vegetationsprocess sich Gas entwickelt hatte, wurde die Glasplatte etwas gehoben, so dass die Pflanze stets ganz mit Wasser umgeben war; sie konnte mehrere Wochen hindurch auf diese Weise beobachtet werden. Mit den Linsen No. 5, 6, 7 und dem Ocular No. 2 eines Plössl'schen Mikroskops wurden die Beobachtungen und die Messungen mit einem Glasmikrometer, welches in der Ocularröhre lag, gemacht.

Die Zellen der *Conferva glomerata* haben, wenn sie vollständig ausgebildet sind, einen Durchmesser von 0,05 Mm. und eine Länge von 0,4 Mm., sie liegen der Länge nach an einander; zuweilen bilden sie einen langen Faden, zuweilen kommen daran Verästelungen vor, gewöhnlich an den Enden des Fadens, indem die Seitenzelle mit dem Ende der Zelle verbunden ist, mit welcher sie einen stumpfen Winkel bildet. Zuweilen hat jede Zelle einen Nebenast, selten zwei, sehr selten bis zu drei.

Die ganze Pflanze mit allen ihren Aesten ist mit einer gemeinschaftlichen zusammenhängenden Haut umgeben; bei den ausgebildeten Zellen ist sie von der Haut der einzelnen Zellen unter dem Mikroskop oft deutlich zu unterscheiden; sie widersteht der Einwirkung von Säuren länger als die Zellhaut, obgleich sie viel dünner ist; wenn man daher zu der Conferve un-

Digitized by Google

ter dem Mikroskop Schwefelsäure fliessen lässt, so löst sich die Zellhaut auf, und wenn in der Oberhaut nach einiger Zeit sich eine Oeffnung irgendwo bildet und der Inhalt ausfliesst, so bleibt die Oberhaut als ein Schlauch mit sehr dünner Wand zurück. Dass in der That die Oberhaut noch unzersetzt ist und dass das, was man beobachtet hat, nicht etwa Ueberreste von den der Oberhaut anhängenden Substanzen sind, erkennt man am besten daran, dass, wenn man den oberen Theil des Schlauchs deutlich eingestellt hat, man, um den unteren einzustellen, den Objectivtisch durch eine $\frac{1}{4}$ Schraubenwindung erhöhen muss. Zuletzt wird auch die Oberhaut von der Schwefelsäure aufgelöst, ohne jedoch eine braune Färbung oder einen braunen Rückstand zu bilden; sie ist daher von der Substanz der Langzellen des Holzes oder der Zellen des Steins der Steinfrüchte verschieden; mit Jod und Schwefelsäure wird sie nicht blau, ist also nicht Cellulose; es war unmöglich, so viel davon zu erhalten, dass sie analysirt werden konnte; am meisten stimmt sie in ihren Eigenschaften mit der Zellhaut der Hefe überein. Eine besondere Structur konnte durch kein mechanisches oder chemisches Mittel darin nachgewiesen werden.

Die Zellhaut, welche die Wand jeder einzelnen Zelle bildet, besteht aus vegetabilischem Faserstoff, sogenannter Cellulose. Durch Jod wird sie braun gefärbt, und lässt man zu der braungefärbten Wand Schwefelsäure fliessen, so färbt sich jedes Theilchen intensiv blau und löst sich nachher auf, indem die blaue Farbe verschwindet, ohne dass eine Spur einer braunen Färbung sich zeigte. Diese Art Untersuchung stellt man am besten mit einer Auflösung von Jodkalium oder Jodnatrium an, worin man Jod bis zur Sättigung aufgelöst hat; die Auflösung kann man beliebig mit Wasser verdünnen, ohne dass sich Jod ausscheidet. Wasser löst zu wenig Jod auf und Jod, in Alkohol gelöst und zu der mit Wasser getränkten Substanz geleitet, scheidet sich zum Theil aus und stört die Beobachtung. Nach den bisher angestellten Versuchen kann die blaue Färbung, die Jod hervorbringt, nur von einer Verbindung von Jod und Stärke herrühren. Jod ist im vertheilten Zustande, sei es gelöst oder als Jodstaub, stets braun; dass aber die blaue Verbindung, welche Faserstoff, Jod und Schwefelsäure hervorbringen, mit Wasser ausgewaschen, einen Rückstand lässt, der keine blaue

Digitized by Google

Färbung giebt, wenn man nicht Schwefelsäure von Neuem zusetzt, rührt davon her, dass beim Zusatz von Wasser und Anwesenheit von concentrirter Schwefelsäure die gebildete Stärke sich in Dextrin umgeändert hat.

Erhitzt man die Conferve mit Salzsäure von gewöhnlicher Concentration, so schwillt die Zellwand auf und zertheilt sich in einzelne Fasern, deren Durchmesser weniger als 0,0005 Mm. beträgt und die oft so lang wie die Zelle erscheinen; sie liegen neben einander in der Längsrichtung der Zellen; eine spiralförmige Lagerung und eine Kreuzung derselben konnten nicht beobachtet werden. Die Wände vieler Zellen, die aus Cellulose bestehen, werden durch Kochen mit Salzsäure in solche Fasern zertheilt, welches man sehr schön an den Bastfasern von Flachs sehen kann; auch durch mechanische Einwirkungen auf dieselben, z. B. bei der Darstellung des Papiers, findet eine solche Zertheilung statt. Die Cuticula geht nicht zwischen zwei einander berührende Zellwände durch, so dass Zellwände zweier Zellen sich unmittelbar berühren.

Der Inhalt der Zelle besteht zuerst aus einer gallertartigen Masse, die durch Chlorophyll grün gefärbt ist; mit verdünnter Salzsäure übergossen, löst sich der grüne Farbstoff darin auf, welcher nur einen höchst unbedeutenden Theil derselben ausmacht; dabei zieht sich diese zusammen. Durch Jod wird die gallertartige Masse braun gefärbt und dichtere Massen (Kerne), die in dieser Masse unregelmässig zerstreut liegen, lassen sich dadurch deutlicher unterscheiden. Der Einwirkung der Schwefelsäure widersteht sie länger als die Cellulose; mit Salpetersäure erhitzt und dann mit Ammoniak übergossen, giebt sie xanthoproteïnsaures Ammoniak, sie besteht also wenigstens zum Theil aus Proteïnverbindungen.

Zu einer gewissen Epoche der Entwickelung werden die Kerne in der gelatinösen Masse undurchsichtig und nehmen an Umfang zu, und mit Jod kann man dann deutlich darin einen Stärkegehalt nachweisen; in anderen Conferven, z. B. in den Spirogyren, sind diese Puncte, in deren Innern sich zuweilen Stärke bildet, deutlicher zu erkennen. Zuweilen liegt bei der *Conferva glomerata* die grüne gelatinöse Masse dicht an den Zellwänden und die ganze Zelle ist dicht damit angefüllt, zuweilen, und zwar bei rasch sich entwickelnden Zellen, ist zwischen

Digitized by Google

ihr und den Zellwänden eine klare Flüssigkeit, worin zuweilen sich Theilchen in Molecülarbewegung befinden; auch im Innern der Masse finden sich Räume, die mit einer klaren Flüssigkeit gefüllt sind, welche netzförmig von der grünen gelatinösen Masse durchzogen ist.

Das Wachsthum und die Vermehrung von *Conferva glomerata* ist von dem Verf. mit Zuziehung des Hrn. Lasch, seines Gehülfen, eines sehr guten und zuverlässigen Beobachters, bei sehr verschiedenen Exemplaren beobachtet und bestimmt worden; von diesen Beobachtungen genügt es, die vollständige Reihe anzuführen.

Ein Seitenast bestand am 19. September aus zwei Zellen, am 21. aus drei, am 23. aus vier, am 24. aus sechs, am 25. aus sieben Zellen; bei einem andern, um eine Zelle davon entferntern Ast fand dieselbe Vermehrung und Vergrösserung statt. Bildung von Zellen in Zellen lässt sich nie beobachten, sondern nur Vermehrung durch Theilung. Diese tritt gewöhnlich ein, wenn die Länge der Zelle ungefähr 0,4 Mm. beträgt.

Gewöhnlich trennt sich die gelatinöse Masse etwas von der Zellwand und an dieser bildet sich zuerst ein kleiner Ring; so war an der vierten Zelle eines Seitenastes am Morgen früh noch nichts wahrzunehmen, dann bildete sich die Anlage zum Ringe, etwa zwei Stunden später betrug der Durchmesser des Ringes schon mehr wie die Hälfte des Durchmessers des inneren Zellraums, die gelatinöse grüne Masse war zurückgedrängt; um 12¾ Uhr ging die Masse, wie es bei solchen gelatinösen Substanzen der Fall ist, auseinander und es bildete sich eine Höhlung; einige Augenblicke nachher trennte sich an der einen Seite die Masse und um 2½ Uhr war die Bildung vollständig erfolgt; in der Regel erfolgte stets die Trennung der Zwischenwand in 4—5 Stunden; diese Wand ist eine Neubildung und nicht etwa eine Einschnürung; sie bildet im Beginn eine ganz dünne Membran, die quer von einer Zellwand zur andern geht; an diese Membran legt sich nun mehr Cellulose und wenn die Zelle sich verlängert und erweitert, so erscheint jede Zelle mit ihrer eigenen Wand, die da, wo sie die Wand der Mutter- und der Nebenzelle berührt, von diesen absteht. Zuweilen geschieht es, dass eine Zellwand nur zur Hälfte sich entwickelt, manchmal auch nur an einer Seite; dann finden spätere Ablagerungen auf diese Bildun-

Digitized by Google

gen statt, und wenn man nicht die Entwickelung der Membran fortdauernd unter dem Mikroskop verfolgt hätte, könnte man diese Bildungen für beginnende Ein- und Abschnürungen halten. Kocht man die Conferva mit einer Natronlösung von 1,35 specifischem Gewicht, welche gar nicht oder nur wenig auf Cellulose einwirkt, sie aber auflockert, so trennen sich häufig die aufgelagerten Massen von dem Steg, der zuerst die Theilung bewirkte, so dass man ihn deutlich beobachten kann; dasselbe bewirkt Essigsäure. Diese Theilung findet zwar am häufigsten in den Endzellen statt, jedoch auch häufig in anderen, ja selbst in den alten Zellen des Hauptfadens.

An der Art und Weise, wie die gelatinöse Masse durch die sich bildende Membran getheilt wird, beobachtet man recht deutlich, dass die Masse nicht von einer Membran umgeben ist; so wie man überhaupt häufig hervorragende Theile und getrennte Theile der gelatinösen Masse sieht, die nicht von einer Membran umgeben sind. Wenn man Auflösungen, die durch Endosmose wirken, mit den Zellen in Berührung bringt, so entziehen diese der gelatinösen Masse Wasser, und die äusserste Schicht, die dadurch am dichtesten geworden ist, kann leicht als eine Membran erscheinen.

Die Nebenäste bilden sich, indem an einer Zelle eine Ausbauchung stattfindet, und zwar findet diese an allen Zellen stets an demselben Ende statt, so dass, wenn man das Ende, an welchem eine solche Ausbauchung stattgefunden hat, das obere nennt, sie an allen Zellen an dem oberen Ende stattfindet. Diese Ausbauchung verlängert sich zu einer Zelle, und gewöhnlich bildet sich nahe an der Mutterzelle die Membran, welche die Theilung bewirkt. Zuweilen kommt der Fall vor, dass, wenn die Mutterzelle abgestorben oder durch eine Verletzung ausgelaufen, die Zelle des Seitenastes sich in die Mutterzelle hinein verlängert.

Die Bildung des Nebenastes durch eine Ausbauchung ist von besonderem Interesse für die Erklärung der Vermehrung der Oberhefe; auch bei dieser findet keine Zellenbildung in Zellen statt. Zu wiederholten Malen hat der Verf. bei der Hefe den ganzen Verlauf der Bildung einer Zelle unter dem Mikroskop beobachtet; nie war in dem Knöpfchen, welches zuerst durch Ausbauchung der Mutterzelle entsteht, eine kleine Zelle zu beob-

Digitized by Google

achten, ja zuweilen lag vor der Stelle, wo die Ausbauchung stattfand, ein kleines Körnchen des Inhalts der Mutterzelle, nie trat es aber in die junge Zelle hinein. Während bei der Ausbauchung von *Conferva glomerata* eine Oeffnung entsteht, die fast denselben Durchmesser wie die neue Zelle hat, findet bei der Hefe nur eine sehr kleine statt; die Zellmembran selbst wächst wie bei der *Conferva glomerata* fort und inwendig nimmt der gelatinöse Inhalt zu, wovon man gleich an dem Knöpfchen bei Beginn der Ausbauchung durch Jod etwas nachweisen kann.

Die Zellen der Hefe bestehen nur aus einer Zellwand und einem gelatinösen Inhalt, der körnig wird, und die Körner bestehen wieder aus der Zellwand und einem gelatinösen Inhalt, also aus Zellen; die Zellwand ist wahrscheinlich identisch mit der Cuticula der Conferven; die Cellulose-Schicht fehlt der Hefe, so wie den Conferven auch wiederum der Primordialschlauch, den H. v. Mohl in andern Zellen nachgewiesen hat, fehlt. Die Ablagerung von Stärke findet bei den Conferven wie bei den anderen Pflanzen statt, wenn der gewöhnliche Bildungsprocess in der Zelle vermindert oder gehindert ist, und sie wird wieder verwendet, wenn dieser Process wieder beginnt.

Um das Eigenthümliche in der Zusammensetzung der Conferven am besten zu erkennen, untersuchte der Verf. zuerst *Oedogonium capillare (Kützing Phycologia generalis, p. 255)*, bei welchem die Zellwände sehr dünn sind und die Oberhaut so dünn ist, dass sie nur, wenn sie von jenen durch Schwefelsäure getrennt worden ist, sichtbar wird. Durch Jod und Schwefelsäure wird die Zellwand zuerst blau gefärbt, dann vollständig gelöst, während die Oberhaut braun gefärbt wird und lange Zeit noch unverändert zurück bleibt; diese schlägt sich in die Zwischenräume der Zellwand und in die Runzeln derselben so ein, dass sie nicht wie bei *Conferva glomerata* als ein zusammenhängender Schlauch davon getrennt werden kann. Der gelatinöse Inhalt füllt bei den Exemplaren, die untersucht wurden und die im October gesammelt worden waren, den ganzen innern Raum der Zellen aus und in diesem hatten sich noch keine neuen Zellen (Sporen) gebildet, auch wurde er weder für sich, noch nachdem er entfärbt worden war, durch Jod blau gefärbt.

Wenn die Conferven aus stehenden Gewässern, in die der Wind Staub hineinweht, genommen werden, so ist ihre Reini-

Digitized by Google

gung unmöglich; am besten erhielt sie der Verf. aus den Wasserkübeln der Kunstgärtner, unter anderen durch die Güte des Hrn. Bouché; doch auch an diesen haftete etwas Sand, Thon und kohlensaurer Kalk. Aus diesem Grunde war es nothwendig, die *Conferva* in einer gewogenen Glasröhre zu entwässern, diese dann mit dem Inhalt zu wägen, in das Verbrennungsrohr einzuschieben und in einem Strom von Sauerstoffgas zu verbrennen und nachher das Glasrohr mit der Asche wieder zu wägen. Bei 120° ging kein Wasser mehr fort, und bei 130°, welcher Temperatur die Substanz eine Zeitlang ausgesetzt wurde, fand noch keine Zersetzung statt. Der Stickstoffgehalt wurde durch Verbrennen mit Kupferoxyd bestimmt, der Stickstoff also gasförmig erhalten.

In 100 Theilen der *Conferva* waren enthalten:

45,70 Kohlenstoff,
5,83 Wasserstoff,
5,60 Stickstoff,
12,27 Asche,
30,60 Sauerstoff.

Nach einer anderen Untersuchung betrug der Kohlenstoff 44,7 und der Wasserstoff 6,04; bei dieser war jedoch der Aschengehalt nicht bestimmt worden, und die zufälligen Beimengungen, als Sand u. s. w., konnten verschieden sein. Die Asche bestand aus 0,16 schwefelsaurem Kali, 0,05 Chlorkalium, 1,53 phosphorsaurer Kalkerde, 2,14 kohlensaurer Kalkerde, 0,62 kohlensaurer Magnesia, 0,42 Thon und das Uebrige, 7,35 p. C. nämlich, grösstentheils aus Sand und aus etwas Kieselsäure, von Infusionsthieren herrührend. Der kohlensaure Kalk sass zum Theil wenigstens in kleinen Krystallen auf der Oberfläche der Conferve.

Untersuchungen von Conferven, die vor Verunreinigungen geschützt und die in verschiedenen Stadien ihrer Entwickelung gesammelt worden, hofft der Verf. in diesem Winter und im künftigen Sommer anstellen zu können, um weitere Aufklärungen über ihre Zusammensetzung und Entwickelung zu erhalten; aus der angeführten Untersuchung geht jedoch schon mit Bestimmtheit hervor, dass die Conferven hauptsächlich aus zwei Substanzen, dem vegetabilischen Faserstoff (Cellulose) und einer Proteïnverbindung, bestehen; von der letztern würde die untersuchte, nach dem Stickstoffgehalt berechnet, 35 p. C. ent-

Digitized by Google

halten; berechnet man aus dem Sauerstoffgehalt die Menge der Cellulose, so erhält man einen Ueberschuss von Wasserstoff und Kohlenstoff, welches theils von der Cuticula, theils auch von einer anderen, im gelatinösen Inhalt enthaltenen Substanz herrührt.

Die rasche Vermehrung und das rasche Wachsthum der Conferven zwischen zwei Glasplatten unter sehr ungünstigen Verhältnissen lässt schon auf die schnelle Vermehrung in ruhig stehenden Gewässern, die der freien Luft und dem Sonnenlichte ausgesetzt sind, schliessen. Die Gräben der Marschgegenden und überhaupt stehende Gewässer, welche einen humusreichen Boden haben, füllen sich mit diesen Conferven während der heissen Jahreszeit an, die gegen den Herbst absterben und sich auf den Boden senken und nach einigen Jahren eine bedeutende Masse Moder bilden, der durch seinen Stickstoffgehalt, sowohl der Theorie als der Erfahrung nach, zu den kräftigsten Düngmitteln gehört und den besten Stalldünger noch übertrifft. Trocknen die Gewässer, worin sich Conferven gebildet haben, ein, so verfaulen diese und verbreiten den unerträglichen Geruch der Gräben der Marsch- und Sumpfgegenden, ja die Masse dieser verfaulenden Conferven ist in einigen Buchten der Havelseen in gewissen Zeiten so gross, dass der Aufenthalt am Ufer derselben ganz unerträglich ist; und höchst wahrscheinlich sind es diese faulenden Conferven, welche die bösartigen Sumpffieber erzeugen.

XVI.

Untersuchungen über die Erscheinungen der Respiration bei den verschiedenen Thierclassen.

Von

V. Regnault, J. Reiset und ***Millon.***

(Compt. rend. T. XXVI, p. 4.)

Die Respiration der Thiere ist durch eine grosse Anzahl ausgezeichneter Chemiker und Physiologen studirt worden; die Einen derselben haben sich allein damit beschäftigt, die chemi-

Digitized by Google

schen Veränderungen zu untersuchen, welche die Luft erleidet, wenn Thiere in derselben athmen; die Anderen haben vorzugsweise die Respiration vom physiologischen Gesichtspuncte aus betrachtet und haben sich bemüht, zu erforschen, welches die Flüssigkeiten und die Organe sind, die jene Veränderungen bewirken. Die erste Frage ist vorzugsweise in den Arbeiten von Spallanzani, Edwards, Allen und Pepys, Dulong, Despretz und Marchand behandelt worden. Die Resultate derselben differiren nicht selten untereinander; alle stimmen aber darin überein, dass bei der Respiration Sauerstoff verschwindet und Kohlensäure erzeugt wird; aber ist die ganze Menge des verschwundenen Sauerstoffs in der gebildeten Kohlensäure enthalten? oder geht ein Theil des Sauerstoffs in andere Verbindungen mit über? Nach den Einen enthält die ausgeschiedene Kohlensäure die ganze Menge des verschwundenen Sauerstoffs, nach den Anderen jedoch nur einen Theil desselben. Noch grösser sind die Meinungsverschiedenheiten in Bezug auf die Veränderlichkeit des Stickstoffgehalts der Luft während der Respiration. Einige Autoren nehmen eine Absorption, andere eine Exhalation an. Wir führen hier nun an, dass die übereinstimmenden Untersuchungen von Dulong und Despretz gezeigt haben, dass bei der Respiration der warmblütigen Thiere von 100 Volumen verschwundenen Sauerstoffgases nur 65 bis 75 in der ausgeathmeten Kohlensäure enthalten sind; also 35 bis 25 Volumina zu anderen Verbindungen verbraucht werden; diese Sauerstoffmenge würde, nach jenen Gelehrten, Wasser bilden mit einer entsprechenden, durch die thierische Oekonomie gelieferten Wasserstoffmenge. Ausserdem fanden Dulong und Despretz, dass bei der Respiration eine beträchtliche Menge von Stickstoff entwickelt würde, welche sich unter Umständen bis auf den 4. Theil des Volumens des absorbirten Sauerstoffs erhöhen könnte.

Ungeachtet der grossen Mühe, welche auf diese Untersuchungen verwendet worden ist, ist leicht zu übersehen, dass ihre Resultate nicht exact sein können. In der That würde diese Menge des in 24 Stunden ausgeschiedenen Stickstoffs nicht allein bei weitem grösser sein als die Quantität, welche in den Nahrungsmitteln enthalten ist, welche die Thiere während dieser Zeit zu sich nehmen, sondern es würde, wie

Digitized by Google

Liebig gezeigt hat, dieselbe in einigen Tagen selbst die Menge von Stickstoff übertreffen, welche in dem ganzen Thiere enthalten ist, selbst abgesehen von dem beträchtlichen Stickstoffgehalte der Excremente, welche während dieser Zeit abgesondert werden. Aber wenn die Menge des ausgehauchten Stickstoffs ungenau bestimmt ist, so ist es auch sehr wahrscheinlich, dass das Verhältniss zwischen Kohlensäure und Sauerstoff und die Menge des absorbirten Sauerstoffs gleichfalls nicht richtig sein wird, denn alle diese Verhältnisse sind durch eine und dieselbe Analyse bestimmt worden.

Man wird über diese Abweichungen nicht erstaunen, wenn man die Schwierigkeit der Aufgabe in Erwägung zieht, und man wird mit uns die Unmöglichkeit erkennen, durch die bisher angewendeten Mittel die Wahrheit zu erreichen. Es ist nothwendig, dass das Thier in einer Atmosphäre athme, welche so wenig wie möglich in der Zusammensetzung von der normalen Luft abweiche. Das Studium der chemischen Erscheinung der Respiration wird daher abhängen von der genauen Bestimmung der kleinen Variationen, welche die Luft durch die Respiration erleidet; es ist nöthig, dass diese Bestimmungen mit einer Genauigkeit ausgeführt werden, welche man niemals durch die chemische Analyse in dem Maasse erreichen kann, dass die Lösung der Aufgabe mit einiger Sicherheit geschähe.

Es schien uns von besonderer Wichtigkeit, mit der Untersuchung über die Respiration zugleich eine solche über die Ernährung zu verknüpfen. Wir beabsichtigten daher, die Respiration bei Thieren zu studiren, welche einige Tage einem bestimmten Ernährungs-Regimen unterworfen worden sind, indem wir zugleich die Zusammensetzung der Nahrungsmittel und die der Secrete untersuchten.

Wir haben uns in die Arbeit getheilt. Regnault und Reiset haben sich mit den Erscheinungen der Respiration beschäftigt; Millon hat vorzugsweise die Ernährung zum Gegenstande seiner Untersuchung gemacht.

Erster Theil.

Ueber die Analyse der Gasgemenge, von Regnault u. Reiset.

Es schien uns nothwendig, ehe wir zu der Untersuchung über die Respiration schritten, zuvor eine solche über die Me-

Digitized by Google

thoden anzustellen, welche man angewendet hat, um die Gasgemenge zu analysiren. Wir sind dabei zu einem eudiometrischen Verfahren gelangt, welches uns gestattet, eine solche Genauigkeit der Analyse zu verleihen, wie man sie früher nicht erreicht hatte, und zugleich die Operation sehr kurz und einfach zu machen.

Um die Principien zu verstehen, auf welche unsere analytische Methode gegründet ist, so ist es nothwendig, mit wenigen Worten die anzuführen, deren sich die früheren Chemiker bedient haben. Wir nehmen an, es handele sich darum, ein Gemenge von atmosphärischer Luft und Kohlensäure zu analysiren. Man misst ein gewisses Volumen dieses Gemenges in einer eingetheilten Glocke über Quecksilber; um über den Feuchtigkeitszustand des Gases sicher zu sein, lässt man die Wände der Glocke leicht feucht, so dass das Gas damit gesättigt sei.

Es zeigt sich nun sogleich eine Schwierigkeit: Welches ist die Temperatur des Gases und welches ist seine Elasticität? Gewöhnlich nimmt man an, die Temperatur des Gases sei die der umgebenden Luft, oder die des Quecksilbers in der Wanne. Operirt man genau, so bringt man ein Thermometer in die Nähe der Glocke, dann aber muss man lange Zeit, wenigstens eine Stunde, warten, um sicher zu sein, dass das Thermometer die Temperatur des Gases anzeige; niemals jedoch hat man völlige Sicherheit darüber. Die Elasticität misst man durch Ablesung der Höhe des Quecksilbers in der Röhre über dem äussern Niveau, welches man mit Hülfe eines Kathetometers messen kann.

Um die Kohlensäure zu messen, bringt man in die Glocke eine kleine Menge einer concentrirten kaustischen Kalilösung und schüttelt; die Kohlensäure wird absorbirt, ihre Menge bestimmt man, indem man die Gasmenge, welche übrig bleibt, wiederum misst. Bei dieser Messung hat man viel mehr Schwierigkeiten als bei der ersteren. Erstens hat man dieselbe für die richtige Schätzung der Temperatur; aber welches ist der Sättigungsgrad der Feuchtigkeit bei Gegenwart der concentrirten Kalilösung? Das Gas selbst kann dem Maasse nach gar nicht genau bestimmt werden, die Form des Meniscus ist wesentlich geändert, die Wände sind durch eine klebrige Flüssigkeit befeuchtet, welche

Digitized by Google

wesentlich den Durchmesser der Röhre verändert. Auch die Pression ist nicht mehr unter gleichen Bedingungen, die Capillarität ist wesentlich geändert.

Diese Schwierigkeiten haben mehrere Chemiker bereits gefühlt und sie auf folgende Art zu umgehen gesucht. Um die Kohlensäure zu absorbiren, wenden sie eine kleine Kugel von geschmolzenem kaustischem Kali an, die auf dem Ende eines Platindrahtes befestigt ist. Diese wird unter Quecksilber in die Glocke gebracht und so lange darin gelassen, bis die Kohlensäure völlig absorbirt ist; diese Einwirkung muss jedoch lange Zeit dauern, denn nicht allein die Kohlensäure muss absorbirt werden, sondern man muss auch die ganze Menge der Feuchtigkeit condensiren, welche als Dampf oder auf den Wänden der Glocke niedergeschlagen sich befindet, da man sonst den Feuchtigkeitsgrad des Gases nicht kennt. Die Absorption erfordert viele Zeit. Um sicher zu sein, zieht man den Draht mit der Kalikugel heraus, bringt eine neue hinein und lässt diese wenigstens 24 Stunden darin verweilen, um sich zu versichern, dass keine Absorption mehr eintritt.

Alle diese Operationen erfordern so viel Zeit, dass es für uns unmöglich war, sie zu benutzen. Die grosse Zahl der Analysen, welche unsere Untersuchung nöthig machte, wäre durch Anwendung derselben fast unmöglich geworden. Nachdem die Kohlensäure absorbirt ist, muss die Menge des Sauerstoffgases bestimmt werden, welche in dem Gase sich befindet. Es giebt zwei Mittel, diess zu erreichen: die Verbrennung mit Wasserstoffgas und die Absorption durch einen andern Stoff, entweder bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur.

Das Wasserstoffeudiometer bestand anfänglich aus zwei von einander getrennten Röhren; die eine derselben war eingetheilt; sie diente dazu, das Gas vor der Verbrennung zu messen. Die zweite Röhre, mit dicken Wänden und einer metallischen Fassung versehen, liess mittelst dieser einen elektrischen Funken hindurchschlagen.

Die zu analysirende Luft und das Wasserstoffgas wurden in der ersten Röhre gemessen, sodann durch die Flüssigkeit in die Verbrennungsröhre eingeführt. Nachdem der elektrische Funken hindurchgeschlagen, brachte man das rückständige Gasvolumen von Neuem durch die Sperrflüssigkeit der Wanne in

Digitized by Google

die erste Messröhre zurück und bestimmte darin ihr Volumen. Dieser Apparat ist wesentlich dadurch verbessert, dass man das Messen und das Verbrennen des Gases in einer und derselben Röhre ausgeführt hat.

Die zur Absorption des Sauerstoffs bisher angewendeten Substanzen sind:

Der Phosphor.
Die Sulfurete der Alkalien.
Das Eisenoxydulhydrat.
Das ammoniakalische Kupferchlorür.
Das ammoniakalische schwefligsaure Kupferoxydul.

Operirt man mit dem Phosphor, so verfährt man auf dieselbe Weise wie mit dem Kalikügelchen, um die Kohlensäure zu absorbiren. Hierbei sind die Schwierigkeiten jedoch noch grösser; die Absorption geht sehr langsam vor sich; wenn die Temperatur der Umgebung unter 10° ist, so ist sie oft noch nach 8 Tagen nicht vollendet; sie geht sehr schnell vor sich, wenn man die Röhre in die Sonne oder in eine höhere Temperatur bringt.

Wenn man absorbirende Flüssigkeiten anwendet oder Eisenoxydulhydrat, in alkalischer Lösung vertheilt, so bringt man von diesen eine bestimmte Menge in die graduirte Röhre und schüttelt damit um, so lange, bis das Gasvolumen sich nicht mehr ändert. Es ist klar, dass man hierbei denselben Fehlern ausgesetzt ist wie bei der Bestimmung der Kohlensäure durch die Kalilauge.

Unser eudiometrischer Apparat besteht aus zwei Theilen, welche man nach Gefallen verbinden und trennen kann. Der erste Theil dient dazu, das Gas in bestimmtem Zustande der Feuchtigkeit und Temperatur zu messen. In dem zweiten Theile, den wir die *Proberöhre (laboratoire)* nennen, kann man das Gas den verschiedenen absorbirenden Substanzen aussetzen.

Der Messapparat besteht aus einer in Millimeter eingetheilten Röhre, an der unteren Seite offen, an der oberen sich in eine rechtwinklig gebogene Capillarröhre endigend. Das untere Ende dieser Röhre ist eingekittet in eine stählerne Fassung, welche nach unten einen Hahn und nach oben zwei Tubulaturen hat. In der einen befindet sich jene Messröhre, in der andern eine gerade Röhre, welche in Millimeter getheilt ist. Beide Röhren

Digitized by Google

sind 14—16 Millimeter weit. Beide Röhren zusammen bilden einen manometrischen Apparat, welcher in eine offene Umhüllung von Glas gesetzt wird, die mit Wasser gefüllt ist, welches auf einer bestimmten Temperatur erhalten wird.

Die Proberöhre *(laboratoire)* besteht aus einer unten offenen Glocke von Glas, welche oben in eine rechtwinklig gekrümmte Capillarröhre endet; die Glocke taucht in eine kleine Quecksilber-Wanne, welche man nach Belieben heben und senken kann. Die beiden Enden der Capillarröhren der Mess- und der Proberöhre sind angekittet an zwei kleine Stahlhähne, deren abgedrehte Enden genau auf einander passen. Die Messröhre ist von zwei Platindrähten durchlöchert, mittelst welcher man einen elektrischen Funken kann hindurchschlagen lassen, um die Analyse mittelst der Verbrennung auszuführen.

Wir wollen annehmen, dass eine Analyse eines Gemenges von atmosphärischer Luft und Kohlensäure zu machen sei. Man füllt die Mess- und die Proberöhre ganz mit Quecksilber an und bringt sodann die Luft in die Proberöhre, vereinigt sodann beide Röhren mit einander. Indem man das Quecksilber aus der Messröhre fliessen lässt, so treibt man dadurch die Luft aus der Proberöhre in die Messröhre; sodann lässt man etwas Quecksilber in die Capillarröhre, welche beide Röhren mit einander vereinigt, treten, so dass der Meniscus eine Marke berührt, welche den Nullpunct des Volumens bezeichnet. Als zweite Marke nimmt man einen der Theilstriche der Messröhre.

Bei jeder Gasmessung muss man genau dasselbe Volumen herstellen, man bestimmt seinen Werth allein durch die Elasticität desselben. Die Wände der Messröhre sind stets befeuchtet mit einer kleinen Menge von Wasser, welche immer dieselbe ist, da das aufsteigende Quecksilber beim Füllen das Wasser nicht vor sich hertreibt. Ist das Gas gemessen, so trennt man die Proberöhre, lässt in ihren obern Theil einen Tropfen einer Kalilösung steigen und vereinigt darauf beide Röhren mit einander. Man öffnet beide Hähne und lässt das Gas aus der Messröhre in die Proberöhre streichen; die Kohlensäure wird von der Kalilösung absorbirt, welche die Glasröhre befeuchtet. Nach zwei Minuten lässt man das Gas in die Messröhre zurücktreten und treibt es wiederum in die Proberöhre, in welche man eine neue Quantität kaustisches Kali hat treten lassen. Man führt nun das von

Digitized by Google

der Kohlensäure befreite Gas auf sein ursprüngliches Volumen zurück, indem man es zwischen die beiden frühern festen Puncte bringt, und bestimmt seine Elasticität. Das Gas befindet sich stets in gleichem Zustande der Feuchtigkeit und bei gleicher Temperatur.

Um den Sauerstoffgehalt zu bestimmen, bringt man in die Messröhre eine passende Menge von Wasserstoff. Diess geschieht durch die Proberöhre, welche als Trichter dient. Man bestimmt die Elasticität des Gasvolumens, welches immer dasselbe bleiben muss. Man lässt den elektrischen Funken hindurchschlagen und misst die Elasticität des wiederhergestellten Gasvolumens, nachdem es sich auf die frühere Temperatur abgekühlt hat.

Will man sich zur Sauerstoffbestimmung absorbirender Mittel bedienen, so verfährt man auf dieselbe Weise wie bei der Anwendung des kaustischen Kali's. Nur sind die Absorbentien für den Sauerstoff nicht so kräftig als das Kali für die Kohlensäure, es ist daher nöthig, wenn man die Operation beschleunigen will, die Proberöhre mehre Mal zu schütteln. Wir haben als absorbirende Mittel die alkalischen Sulfurete angewendet, das Eisenoxydulhydrat, das Kupferoxydulhydrat. Viele der absorbirenden Lösungen lassen fremde Gase entweichen, welche die Reaction stören; so lässt das schwefligsaure Eisenoxydul schweflige Säure fahren, das ammoniakalische Kupferchlorür oder schwefligsaure Kupferoxydul lässt Ammoniak entweichen.

Wendet man Lösungen dieser Art an, so verfährt man in folgender Weise: Nachdem man das Gas gemessen hat, so lässt man es in die Proberöhre steigen, welche mit Quecksilber angefüllt ist. Man trennt die Proberöhre von der Messröhre und setzt sie mit einer zweiten Proberöhre in Verbindung, welche mit einer Fassung und Hahn versehen ist, die sich an den Hahn der ersten Proberöhre genau anschliessen lässt; die Röhre taucht in eine mit Quecksilber gefüllte Eprouvette. Die zweite Proberöhre enthält die ammoniakalische Flüssigkeit. Hat die Absorption stattgefunden, so treibt man das Gas in die erste Proberöhre zurück, welche ein wenig verdünnte Schwefelsäure enthält, und lässt es, nachdem es von den Ammoniakdämpfen völlig befreit ist, in die Messröhre steigen. Die absorbirenden Mittel dürfen niemals die Hähne benetzen.

Digitized by Google

Wir haben auf diese Weise viele Versuche gemacht, mit den verschiedenen Sauerstoff absorbirenden Flüssigkeiten; einige erkannten wir als unanwendbar, andere gaben genügendere Resultate; keins war so scharf und schnell zu handhaben als die Verbrennung mit dem Wasserstoffgase. Wir wendeten daher nur dort, wo wir die Verbrennung nicht ausführen konnten, die absorbirenden Mittel an.

So analysirten wir z. B. durch die absorbirenden Mittel die Mischung von Sauerstoff und sehr wenig Stickstoff, welchen wir in dem Sauerstoffgase antrafen, in welchem wir Thiere längere Zeit hatten athmen lassen; wir wenden sie, zusammen mit der Verbrennungsmethode, dort an, wo wir sehr zusammengesetzte Gase, die verbrennliche Verbindungen enthalten, analysiren.

Wir haben mit Hülfe der Verbrennung eine grosse Anzahl Analysen angestellt mit atmosphärischer Luft, welche zu Paris, auf dem Lande, zu Dieppe während der Jahre **1845**, **1846** und **1847** ausgeführt worden sind. Alle diese Analysen gaben die Zusammensetzung zwischen **20,85** und **20,97** Theilen Sauerstoff in **100** Theilen. Wir wollen nicht behaupten, dass diess die Grenzen seien, in welchen die atmosphärische Luft ihrer Zusammensetzung nach schwanken könne; unsere Versuche waren nicht auf diesen Punct gerichtet; sie waren mehr angestellt, um die Verbrennungsmethode mit der Absorptionsmethode zu vergleichen, und oft zur Demonstration des Apparats.

Folgende Analysen werden ein Bild der Genauigkeit des Verfahrens geben; die in einer Linie stehenden Zahlen geben die Analyse der in einer und derselben Glocke aufgesammelten Luft; es sind alle Versuche aufgezeichnet, welche angestellt wurden.

Analysen der Luft vom **24.—31. Dec. 1847.**

		1. Analyse.	2. Analyse.
24. Dec.	Luft durch das Fenster des ersten Stocks des *Collége de France*	21,053	—
	Eine Stunde darauf	21,012	21,007
28. ,,	Auf dem Dach des *Panthéon* Mittag.	21,027	21,027
	Im *Collége de France.* Mittag.	21,021	20,995
29. ,,	Auf dem *Place de la Concorde.* 11 Uhr Abends.	21,019	—
	Im *Collége de France.* 11 Uhr Abends.	21,009	—
30. ,,	Im *Collége de France.* Mittag.	21,009	20,990
	Um 4 U. 30 M.	21,049	21,032

Digitized by Google

		1. Analyse.	2. Analyse.
31. Dec.	Im *Collége de France.* 6 Uhr Morgens.	21,014	—
	Auf dem *Panthéon.* Mittag.	21,024	—
	Zu *Choisy-le-Roi.* 0,1 M. über der Oberfläche der Seine. 12 U. 15 M.	21,031	—
	Zu *Choisy-le-Roi,* in der Ebene	21,036	21,058
	Auf der Esplanade zu Vincennes. 1 U. 40 M.	21,011	—
	Zu Vincennes unter den Bäumen. 1 U. 45 M.	20,962	20,977.

XVII.

Ueber die Verdauung der geistigen Getränke.

Von

Bouchardat und ***Sandras.***

(Annal. de Chimie et de Phys. Déc. 1847.)

In einigen früheren Abhandlungen betrachteten wir die Verdauung der Fette, des Zuckers und des Stärkemehls und suchten ihre Rolle bei der Ernährung zu ermitteln. Zur Vollendung der Untersuchung der sogenannten Respirationnahrungsmittel blieben uns noch die geistigen Getränke übrig.

Der Gebrauch der geistigen Getränke ist über den grössten Theil der Erdoberfläche verbreitet, die Rolle aber, welche sie bei der Ernährung spielen, ist keineswegs gehörig erörtert und untersucht worden.

Wir bemühten uns, genau die Absorptionswege der geistigen Getränke, die Veränderungen, welche dieselben in der thierischen Oekonomie erleiden, und selbst die Quantität festzustellen, die aus dem Organismus unverändert entweichen kann.

Erster Versuch. Ein ausgehungerter Hund nahm mit Widerwillen ungefähr die Hälfte einer folgendermaassen zusammengesetzten Suppe:

Digitized by Google

Süsses Mandelöl	50	Grammen *),
entfettete Bouillon	½	Litre,
Brod	50	Grammen,
Alkohol (85 p. C.)	50	Grammen.

Zwei Stunden nachher wurde der Hund durch Durchschneiden der *medulla oblongata* getödtet. Er bot keine Symptome der Trunkenheit dar und schien durch diese Mahlzeit durchaus nicht belästigt zu sein.

Der Magen enthielt 51 Grammen eines halbflüssigen Breies, der nach Alkohol roch.

In dem Dünndarme fand sich ein grünlich-weisser schleimiger Brei, an dem nur schwach der Alkoholgeruch wahrzunehmen war.

Wir erhielten 12 Grm. eines durchaus nicht nach Alkohol riechenden milchigen Chylus. Er wurde mit der vierfachen Menge Wasser gemischt und in einen Destillirapparat gebracht. Es wurde mit der grössten Vorsicht erwärmt, aber keine Spur Alkohol erhalten; aus diesem Chylus schieden wir mittelst Aether unverändertes Mandelöl.

Zweiter Versuch. In den Magen eines Hundes, der vierundzwanzig Stunden lang gefastet hatte, spritzten wir folgendes Gemisch:

Alkohol	150	Grm.
süsses Mandelöl	30	„
arabisches Gummi	2	„
Wasser	150	„

Der Oesophagus wurde unmittelbar darauf unterbunden.

Es traten bald Zeichen der Trunkenheit im höchsten Grade ein und der Hund wurde nach Verlauf zweier Stunden durch Durchschneiden der *medulla oblongata* getödtet.

Der Magen und alle Theile des Darmes rochen nach Alkohol.

Es wurden der Chylus, das Blut und die Galle gesammelt.

1) Der Chylus war weiss, milchig und reichlich vorhanden. Er war coagulirt, obgleich er von einem Hunde herrührte,

*) Es kam deshalb eine Fettsubstanz in diese Suppe, weil aus unsern frühern Untersuchungen hervorgeht, dass eine solche nothwendig ist, um einen reichlichen Chylus zu erhalten.

Digitized by Google

dessen Darmcanal (ausgenommen das *Rectum*) keine anderen Nahrungsmittel als die injectirte Emulsion enthielt. Dieser Chylus wurde mit einer gleichen Menge Wasser verdünnt und das Gemenge im Wasserbade bis zu einem Drittheil abdestillirt. Das Destillationsproduct enthielt keinen Alkohol.

2) Das Blut wurde mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und im Wasserbade erwärmt; die abdestillirte Flüssigkeit roch schwach nach Alkohol. Das Blut enthielt jedoch davon eine so geringe Menge, dass sie nicht zu bestimmen war.

Das geronnene Blut wurde auf ein Filter gebracht, zu dem Filtrat ein Gramm Schwefelsäure gesetzt und vorsichtig destillirt. Das Destillat enthielt keine Spur Essigsäure, welche also auch nicht in dem Blute enthalten war.

Dritter Versuch. Die Schwierigkeit, Hunden geistige Getränke ohne Operation einzugeben, veranlasste uns, zu unseren Versuchen andere Thiere zu wählen. Es giebt wenige Thiere, die sich zu derartigen Versuchen besser eignen als körnerfressende Vögel, wie Hennen, Enten u. dgl. Diese Thiere nehmen eine weingeisthaltige Nahrung sehr gern und vertragen eine starke Portion, ohne dadurch vergiftet zu werden.

Wir liessen einer starken Henne, auf dreimal in Zeit von einer Viertelstunde, 20 Grm. Alkohol, der mit einem gleichen Gewicht Wasser verdünnt war, nehmen. Einige Augenblicke nach dem letzten Einnehmen wankte sie und fiel auf die Seite; der Kamm veränderte seine Farbe und wurde schwarz; die Respiration wurde immer beengter. Sie wollte ersticken. Da wir ihr Blut aufzufangen beabsichtigten, wurde ihr Kopf umwickelt und ein Aderlass am Halse gemacht. Das arterielle Blut war eben so schwarz wie das venöse.

Das Blut wurde unmittelbar in eine Retorte gebracht, nachdem es mit der doppelten Menge destillirten Wassers verdünnt worden war. Die Retorte wurde vorsichtig im Wasserbade erhitzt; es ging eine nach Alkohol riechende Flüssigkeit über. Die Menge des Alkohols war aber so gering, dass das Destillat nicht leichter als reines Wasser war.

Das geronnene Blut wurde auf ein Filter gebracht, mit destillirtem Wasser gewaschen und zu den Filtraten ein Grm. Schwefelsäure gesetzt.

Digitized by Google

Man destillirte vorsichtig drei Viertheile ab. Das Destillat röthete Lakmuspapier und hatte einen Geruch nach Essigsäure. Die Quantität der Essigsäure war aber so gering, dass fernere Versuche mit diesem Product nicht angestellt werden konnten.

In diesem Falle ging die Absorption der alkoholischen Flüssigkeit ausserordentlich schnell vor sich, denn als die sämmtlichen Verdauungsorgane sorgfältig gewaschen und die zusammengegossenen Flüssigkeiten destillirt wurden, so betrug die Menge des Alkohols nicht mehr als 5 Grm.

Dieses Resultat beweist, dass in dem Zeitraume von zwanzig Minuten beinahe drei Viertel des eingegebenen Alkohols absorbirt worden waren.

Es fand sich, eben so in den folgenden Versuchen, Alkohol in der ganzen Ausdehnung des Darmcanals; dieses lag aber ohne Zweifel an dem Ueberschusse des Getränkes, an welches diese Thiere nicht gewöhnt sind.

Vierter Versuch. Bei dem vorigen Versuche war die Dosis des in einer Viertelstunde eingegebenen Alkohols zu stark gewesen, weil eine Erstickung erfolgte. Wir behielten jedoch dieselbe Menge (20 Grm. Alkohol) bei, liessen sie aber einer starken Henne auf ein Mal von zehn zu zehn Minuten nehmen. Einige Minuten nach dem dritten Eingeben wurde der Gang unsicher, der Kamm aber behielt seine Farbe; erst nachdem die ganze Quantität genommen war, nahm der Kamm die braune Farbe des venösen Blutes an, die Asphyxie schritt aber nicht weiter vor. Eine Stunde nach dem ersten Eingeben fing die Henne an, sich auf den Füssen zu halten; sie wurde jetzt durch Einschneiden der Carotis getödtet. Das Blut war dunkler als gewöhnlich; es wurde wie im vorhergehenden Versuche untersucht; bei der Destillation konnte aber weder die Gegenwart von Alkohol, noch von Essigsäure dargethan werden.

Fünfter Versuch. Zwei ausgehungerte Enten frassen nach Belieben von einer Suppe, die aus 60 Grm. Alkohol, 140 Grm. Wasser und Brod bestand; sie liessen kaum den vierten Theil der Suppe übrig, erlitten alle Symptome der Trunkenheit und wurden durch Oeffnen der Carotis getödtet, als die Erstickung anfing einen drohenden Charakter anzunehmen.

Ihr arterielles Blut war von dunkler Farbe; mit der zweifachen Menge Wasser verdünnt, wurde es destillirt. In dem

Digitized by Google

Destillat liess sich die Gegenwart einiger Spuren Alkohol durch den Geruch nachweisen. Das Gemenge von Blut und Wasser wurde nach dem Gerinnen filtrirt und das Filtrat mit einem Grm. Schwefelsäure vermischt; bei der Destillation aus dem Wasserbade ging eine Flüssigkeit über, die schwach sauer reagirte und nach Essigsäure roch.

Sechster Versuch. Ein alter Hahn wurde zwei Tage lang mit einer Suppe ernährt, die aus Brod, Wasser und einem Viertel Alkohol bestand; er frass die Suppe mit Begierde. Zwei mit ihm zusammengesperrte Hühner berührten die Suppe nur mit Widerwillen. Der Hahn war während dieser zwei Tage in beständiger Trunkenheit; an der Farbe seines Kammes bemerkte man, dass er oft nahe daran war, zu ersticken. Den Morgen des dritten Tags endlich lag er auf der Seite und wenn er gezwungen wurde aufzustehen, so fiel er nieder. Die dunkle Farbe des Kammes verrieth, dass die Asphyxie einzutreten drohte. Beim Oeffnen der Carotis floss ein schwarzes Blut, welches mit der doppelten Menge Wasser gemengt wurde. Durch Destillation aus dem Wasserbade erhielten wir einige Grammen Wasser, das deutlich nach Alkohol roch. Das geronnene Blut wurde auf ein Filter gebracht und das Filtrat, mit einem Grm. Schwefelsäure gemengt, aus dem Wasserbade destillirt. Die übergehende Flüssigkeit röthete schwach Lakmuspapier und roch nur wenig nach Essigsäure.

Die so geringe Menge der Säure in dieser Flüssigkeit gestattete keine genaueren Untersuchungen, um jede Ungewissheit zu heben.

Um letzteres Ziel zu erreichen, unternahmen wir folgenden Versuch:

Siebenter Versuch. Zwei Enten und zwei Hühner, sämmtlich nüchtern, erhielten, mit Hülfe eines Trichters, zu zwei oder drei Malen, alle Viertelstunden ein Gemenge von 10 Grm. Alkohol und 10 Grm. Wasser. Es traten bald Zeichen der Trunkenheit ein. Als die Trunkenheit vollständig eingetreten war, wurden diese Thiere durch Einschnitt in die Carotis getödtet. Es wurde sorgfältigst das Vermischen der aus ihrem Schnabel rinnenden alkoholhaltigen Flüssigkeit mit dem Blute vermieden.

Das mit Wasser gemengte Blut wurde, wie früher, destil-

Digitized by Google

lirt; die Gegenwart des Alkohols ergab sich auch hier durch den Geruch, seine Menge war aber zu gering, um nach andern Beweisen suchen zu können.

Das coagulirte Blut wurde filtrirt und mit 2 Grm. Schwefelsäure vermischt; es wurde aus dem Wasserbade die Hälfte der Flüssigkeit abdestillirt, das Destillat röthete schwach Lakmustinctur und roch deutlich nach Essigsäure. Die Säure wurde mit einer kleinen Menge doppelt-kohlensauren Kali's gesättigt, die Flüssigkeit im Wasserbade in einer Porcellanschale abgedampft und das geringe Product des Abdampfens gesammelt und getrocknet. Es war zerfliesslich und ein darauf gegossener Tropfen Schwefelsäure entwickelte deutlich den Geruch nach Essigsäure. Die geringe Menge des Products gestattete nicht, die Untersuchung weiter fortzusetzen.

Nachdem wir unsere Versuche mit Thieren aufgezählt haben, bleibt nur noch übrig, auch die an Menschen vorgenommenen zu erwähnen.

Sie bestehen aus zwei Reihen: 1) suchten wir die Alkoholmenge zu bestimmen, die aus dem Organismus unverändert entweicht, und 2) analysirten wir das Blut nach dem häufigen Genusse alkoholischer Getränke.

1. Ein erwachsener, an den Genuss geistiger Getränke gewöhnter Mann nahm in Zeit von einer Viertelstunde 200 Grm. Alkohol, die mit 400 Grm. Wasser verdünnt waren, zu sich. Die ausgeathmeten Gase und Dämpfe wurden in einen Woulff'schen Apparat geleitet, der in einem Frostgemische stand. Diese Operation wurde zwei Stunden lang fortgesetzt; die condensirte Flüssigkeit enthielt Alkohol, aber in Vergleich zu dem eingenommenen Alkohol in äusserst geringer Menge. Der Harn und andere Secrete enthielten keine Spur Alkohol.

2. Ein erwachsener Mann trank während einer Mahlzeit ein halbes Litre rothen Wein, der 10 p. C. Alkohol enthielt. Eine Stunde lang wurden die ausgeathmeten Gase und Dämpfe in eine abgekühlte Flasche geleitet; die erhaltene Flüssigkeit enthielt aber nur Spuren von Alkohol.

3. Es wurde ein Mann in's Krankenhaus gebracht, der in Folge einer dreitägigen, nicht unterbrochenen Völlerei und Trunkenheit fortwährend wiederkehrende epileptische Zufälle hatte. Er hatte so eben starken Punsch in grosser Menge genossen und

Digitized by Google

war der Asphyxie nahe. Man veranstaltete sogleich einen Aderlass an der Jugularvene und gab ihm einige Löffel einer ammoniakhaltigen Mixtur; eine Stunde später wurde ein zweiter Aderlass vorgenommen.

Das Blut dieser beiden Aderlässe wurde getrennt analysirt.

Es wurde mit der doppelten Menge Wasser verdünnt, in einen Destillirapparat gebracht und derselbe im Wasserbade erwärmt. Das zuerst aufgefangene Blut gab ein nach Alkohol riechendes Destillat, das des zuletzt aufgefangenen Blutes zeigte diese Eigenschaft nicht. Beide Mengen Blut wurden getrennt auf Filter gebracht und zu einer jeden der filtrirten Flüssigkeiten 2 Grm. Schwefelsäure gesetzt. Es wurde vorsichtig destillirt und bei jeder Destillation die Hälfte des destillirten Productes aufgefangen. Das von dem ersteren Blut herrührende Destillat röthete schwach Lakmuspapier und roch ebenfalls schwach nach Essigsäure; es enthielt ferner Chlorwasserstoffsäure, die von der Zersetzung der im Blute enthaltenen Chlormetalle herrührte. Das Destillat des zweiten Aderlasses röthete auch schwach Lakmuspapier, gleichfalls erkannte man die Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure, aber nicht die der Essigsäure.

Die Rückstände beider Destillationen, die in der Retorte geblieben waren, wurden, ein jeder für sich, mit Kali gesättigt, darauf einige Tropfen von Trommer's Reagens zugesetzt und erhitzt.

In beiden Rückständen liess sich die Gegenwart einer kleinen Menge von Glucose nachweisen.

Aus diesen Versuchen ersieht man, mit welcher Schnelligkeit aus dem Blute nicht allein Alkohol, sondern auch das daraus entstehende Product verschwindet. Die Glucose bleibt länger im Blute als der Alkohol.

Durch Zusammenstellung der Resultate der angeführten Versuche kann man sich eine klare Vorstellung machen über die Absorptionswege der geistigen Getränke, die Veränderungen, welche diese Getränke in der thierischen Oekonomie erleiden, und endlich über die Rolle, die sie bei der Ernährung spielen.

Wir beginnen mit der Bemerkung, dass bei den geistigen Getränken der erste Zeitraum der eigentlichen Verdauung, der in einer Auflösung besteht, fehlt, eben so wie es bei den Fetten der Fall ist. Die geistigen Getränke erleiden in dem Darmcanale

Digitized by Google

keine andere Veränderung, als dass sie durch den Magensaft und Schleim, den Speichel und andere Flüssigkeiten verdünnt werden.

Die Absorption geistiger Getränke findet, wie es schon Magendie bewiesen hat, durch Vermittelung der Venen statt.

Hauptsächlich im Magen geht diese Absorption vor sich. Wenn die geistigen Getränke in grossem Ueberschuss, oder mit Zucker gemischt, genommen wurden, so kann die Absorption sich in allen übrigen Eingeweiden fortsetzen.

Die Chylusgefässe tragen zur Absorption geistiger Getränke nicht bei. Nach dem Genusse derselben kann der Chylus noch reichlich absorbirt werden, wenn diese Getränke mit fetten Nahrungsmitteln verbunden waren. In diesem Falle enthält der Chylus keine bestimmbare Menge Alkohol.

Sind die geistigen Getränke in die Circulation eingetreten, so wird der Alkohol durch kein Absonderungsorgan ausgeschieden. Nur ein kleiner Theil verdampft in den Lungen und kann mit den Ausathmungsproducten aufgefangen werden.

Wenn der Alkohol in zu grosser Menge in die Circulation eintrat, so erhielt das arterielle Blut die dem venösen eigenthümliche Färbung; in diesem Falle kann der Alkohol alle Zufälle der Asphyxie bewirken.

Der Alkohol kann unter dem beständigen Einflusse des eingeathmeten Sauerstoffes unmittelbar in Wasser und Kohlensäure verwandelt werden; bei mehrern unserer Versuche fand sich als Zwischenproduct der Verbrennung die Essigsäure.

Der Alkohol und die von ihm abgeleiteten Producte verschwinden schnell aus dem Körper.

Wird Alkohol zugleich mit Glucose oder Dextrin eingenommen, so geht seine Zerstörung schneller vor sich als die der letztgenannten Körper.

Digitized by Google

XVIII.
Ueber das Blut.

(Brief von Béclard an Dumas.)

(Annales de Chimie et de Phys. XXI, 506.)

Schon seit längerer Zeit beschäftigte ich mich mit der geheimnissvollen Rolle, welche die Milz in dem Organismus spielt, und suchte auf experimentellem Wege zur Kenntniss ihrer Functionen zu gelangen; anfänglich blieben die deshalb angestellten Versuche ohne Erfolg. Später, als ich mir die eigenthümliche Structur dieses Organes überdachte, welches nicht wie die Drüsen Absonderungsgefässe enthält, schien es mir, als bezöge sich die Rolle der Milz ausschliesslich auf das Blut; ich suchte daher in den Venen, die das Blut in die Circulation bringen, d. h. in den Milzvenen, die Erklärung der vorausgesetzten Modificationen.

Die Untersuchung war nicht ohne Schwierigkeit; ich verschaffte mir von acht Hunden eine zur quantitativen Analyse hinreichende Menge Blut. Acht Mal wiederholte Versuche gaben mir constante Resultate, die ich mir Ihnen in Folgendem mitzutheilen erlaube.

1) Das aus der Milz durch die Milzvene (und durch dieselbe allein vor ihrer Vereinigung mit der Pfortader und den Magenvenen) kommende Blut enthält eine bei weitem geringere Menge von Kügelchen als nicht nur das arterielle, sondern auch das venöse Blut im Allgemeinen (z. B. das Blut der äussern Jugularvene).

Folglich scheint mir die von Donné aufgestellte Betrachtungsweise der Milz als eines Organs, in welchem sich Blutkügelchen bilden, eine falsche zu sein. Wollte ich im voraus eine Theorie aufstellen, so möchte ich die Milz im Gegentheil das Organ ihrer Zersetzung und Auflösung nennen.

2) Die Quantität Albumin, welche in dem Blute der Milzvene enthalten ist, nimmt zu, während die Zahl der Kügelchen abnimmt. Dieses Resultat liess sich aus dem Vorhergehenden folgern; es würde in der That schwer sein, das Verschwinden der Kügelchen zu begreifen, wenn man nicht nach ihrem Ver-

Digitized by Google

schwinden ihren Hauptbestandtheil wieder fände. (Bliebe irgend noch ein Zweifel über die Constitution der Kügelchen, so scheint mir diese Thatsache geeignet, die Frage zu erledigen.)

3) Ich suchte ferner die beständige Quelle der sich erneuernden Blutkügelchen, da sie sich doch unaufhörlich in der Milz zu zersetzen scheinen.

Anfänglich dachte ich an die Lungen; da das sämmtliche Blut des Organismus durch dieselben strömt, so bestand die ganze Frage darin, ob irgend eine bemerkenswerthe Differenz hinsichtlich der Menge der Blutkügelchen zwischen dem venösen Blute und dem arteriellen bestände.

Eben so, wie Sie, fand auch ich in dem arteriellen Blute eine grössere Menge von festen Bestandtheilen und vorzüglich von Kügelchen; diese Differenz ist aber zu unbedeutend und kann andere Ursachen haben, die ich untersuchen will; ich gab deshalb den Gedanken auf, die Lungen als das ausschliessliche Organ der Kügelchenbildung zu betrachten.

4) Bei Untersuchung des arteriellen Blutes auf verschiedenen Puncten des Circulationsweges fand ich bei demselben Thiere stets eine gleiche Zusammensetzung.

Das venöse Blut hingegen differirt in den Verhältnissen seiner Bestandtheile je nach den verschiedenen Gegenden. Das Blut der Milzvene bietet schon ein derartiges Beispiel dar. Ferner untersuchte ich das Blut der Pfortader, ehe sie sich mit der oder den Milzvenen vereinigt, und fand eine überraschende Thatsache; die Menge der Blutkügelchen nämlich, anstatt, wie in der Milzvene, sich zu vermindern, hatte beträchtlich zugenommen.

In einer mit Prévost angestellten Analyse fanden Sie im Blute der Pfortader aus dem Leichname eines Hingerichteten eine Abnahme der Blutkügelchen. Ihr Versuch hat sich aber wahrscheinlich auf den Stamm der Pfortader erstreckt, wo sich die Milzvene schon mit letzterer vereinigt hat.

Das venöse Blut zeigt also merkliche Abweichungen in den verschiedenen Puncten des Venensystems, eine Eigenschaft, die dem arteriellen Blute gänzlich abgeht. Diess erklärt sich leicht, wenn man bedenkt, dass das eine in verschiedenen Organen entspringt, während das andere ausschliesslich aus den Lungen kommt.

Während nun die Milzvene in die Pfortader ein an Kügel-

Digitized by Google

chen armes Blut führt, bringt die Pfortader oder vielmehr ihre Verästelungen in den Hauptstamm ein Blut, welches mehr Kügelchen enthält als alles andere; die Menge der Blutkügelchen ist so bemerkenswerth, dass die Darmabsorption mir unwillkührlich in den Sinn kommt, um diese Anhäufung zu erklären.

Es folgt nun ein Versuch, in welchem vier Aderlässe an demselben Hunde, einer nach dem andern, angestellt wurden:

	Venöses Blut. (Jugularvene.)	Arterielles Blut. (Zitzenarterie.)	Blut. (Milzvene.)	Blut. (Pfortader.)
Wasser	778,9	750,6	746,3	702,3
Albumin	79,4	89,5	124,8	70,6
Kügelchen u. Fibrin	141,72	159,9	128,9	227,1.

Aus diesem Versuche und allen bis jetzt angestellten folgt entschieden:

1) Dass das venöse Blut, hinsichtlich des Verhältnisses seiner Bestandtheile, in verschiedenen Puncten des Kreislaufes physiologisch unterschieden ist.

2) Dass das Blut der Pfortader durch die grosse Anzahl der Blutkügelchen und die geringe Menge von Albumin bemerkenswerth ist.

3) Dass das Blut der Milzvene sich durch die geringe Anzahl der Blutkügelchen und die grosse Menge Albumin auszeichnet.

4) Dass das arterielle Blut von dem venösen verschieden, welche Meinung auch die herrschende ist (obgleich derselben auch eben so oft widersprochen wurde). Das erstere enthält etwas mehr Blutkügelchen und vielleicht mehr Fibrin. Bei diesen Versuchen erwähne ich das Fibrin nicht, welches immer mit den Blutkügelchen bestimmt wurde; der Grund liegt darin, dass man zur besonderen Bestimmung des Fibrins eine ziemliche Menge Blut bedarf, da dasselbe nur in geringer Quantität darin enthalten ist. Die dem Versuche unterworfenen Thiere (Hunde) lieferten durch die Pfortader und Milzvene keine hinreichende Menge Blut, um die Abscheidung des Fibrins durch Schlagen zu bewirken (die Operation des Waschens ist zu ungenau, um sie mit so kleinen Mengen vorzunehmen).

Der Lehrer der Anatomie der Thierarzneischule zu Alfort will eine Anzahl Pferde zu meiner Verfügung stellen; ich werde mir dann erlauben, Ihnen die Resultate meiner Untersuchung mitzutheilen.

Digitized by Google

XIX.
Ueber das Santonin.

Heldt (Ann. d. Chemie u. Phys. LXIII, 10) giebt folgende Mittheilungen über die Natur des Santonins. Es krystallisirt leicht aus seiner weingeistigen Lösung in perlmutterglänzenden Prismen des ein- und einaxigen Systems, welche nicht verwittern. Die Analyse bestätigte die schon früher von Liebig und Ettling aufgestellte Formel $C_5 H_3 O$. Wenn man Santonin mit grösseren Mengen wässriger Kalilauge kocht, so löst sich dasselbe auf, ohne sich nachher wieder abzuscheiden; wird aber die alkalische Lösung mit einer Mineralsäure neutralisirt, so scheidet sich das Santonin sogleich in Krystallen ab. Essigsäure bewirkt die Abscheidung erst nach einigen Tagen in federartigen, caffeïnähnlichen Nadeln. Unter gewissen Bedingungen zeigt das Santonin nach dem Schmelzen das merkwürdige Verhalten, nicht wieder zu erstarren, sondern eine zähe, gummiartige Masse darzustellen, die aber durch Aether- oder Weingeistdampf oder durch Befeuchten mit einigen Tropfen des Aethers oder Weingeistes in den krystallinischen Zustand zurückgeführt wird. Hinsichtlich der schon von Trommsdorff beobachteten Einwirkung des Sonnenlichtes auf das Santonin bemerkt der Verf., dass die Krystalle nach zehn Minuten schon einen Stich in's Gelbliche bekommen, immer dunkler werden und mit Lebhaftigkeit zerspringen. Die Krystalle zerspringen zuerst nach Schnitten, die normal auf die Längenaxe zugehen; die zugeschärften Endflächen werden zugleich durch Schnitte abgetrennt, die die Längenaxe rechtwinklig schneiden; die Schnittflächen sind keine Ebenen und haben unregelmässige Begrenzungen. Der gelbe Körper unterscheidet sich vom weissen Santonin dadurch, dass das letztere mit Kali und Weingeist eine carminrothe und das erstere eine gelbe Lösung giebt. Das gelbe Santonin kann wieder in das weisse zurückgeführt werden, indem man es in Kali löst und aus dieser Lösung durch Salzsäure ausscheidet.

Verbindungen des Santonins mit Basen. Die löslichen Verbindungen stellt man durch Digestion der Oxyde oder der kohlen-

Digitized by Google

sauren Oxyde mit einer weingeistigen Lösung von Santonin dar, die schwerlöslichen, indem man die Metallsalze mit Santoninkali oder -natron fällt. Die Verbindungen können schon durch blosses Kochen zersetzt werden. ***Santonin-Natron*** $C_{30}\ H_{18}\ O_6 + Na\ O, H\ O + 7$ Aq bildet feine verfilzte Nadeln, die an der Luft und im Sonnenlichte unverändert bleiben und alkalisch reagiren. Mineralsäuren scheiden das Santonin sogleich, Essigsäure erst nach längerer Zeit daraus ab. Bei 100° entweichen 7 Aequiv. Wasser und bei höherer Temperatur auch das letzte Aequivalent, wobei das Salz carminroth, durch Aufnahme von Feuchtigkeit aber wieder farblos wird. ***Santonin-Kali*** bildet eine gummiartige Masse. Eine Ammoniakverbindung kann weder auf nassem, noch auf trocknem Wege dargestellt werden. ***Santonin-Kalk*** $C_{30}\ H_{18}\ O_6 + Ca\ O + H\ O$ (bei 100°) ist eine seidenglänzende Masse, die durch Luft, Sonnenlicht und Kohlensäure nicht verändert wird und alkalisch schmeckt. ***Santonin-Baryt*** $C_{30}\ H_{18}\ O_6 + Ba\ O + 2\ H\ O$ (bei 100°) ist dem vorigen ähnlich. ***Santonin-Bleioxyd*** $C_{30}\ H_{18}\ O_6 + Pb\ O, H\ O$ bildet warzenförmige, aus perlmutterglänzenden Nadeln zusammengesetzte Krystallgruppen und wird durch Vermischen einer siedenden Lösung von Santonin in Weingeist mit einer wässrigen Bleizuckerlösung dargestellt. — In concentrirten Auflösungen von Zinkvitriol, salpetersaurem Silberoxyd, Quecksilberoxydul und -oxyd erzeugt Santonin-Kali weisse, schwerlösliche Niederschläge, in Eisenoxydsalzen einen isabellfarbenen, in Kupferoxydsalzen einen blauen, in Uranoxydsalzen einen gelben, in Chromoxydsalzen einen grünen Niederschlag.

Zersetzungsproducte des Santonins. Leitet man Chlor in Wasser, in welchem man Santonin zertheilt hat, so ist die Einwirkung des Chlors nur eine oberflächliche; durch gleiches Behandeln einer weingeistigen Lösung des Santonins erhält man eine gelbrothe, harzähnliche Masse. Durch Einwirken von Chlorgas auf schmelzendes Santonin entsteht ebenfalls ein braunes Harz. Eine krystallinische Chlorverbindung kann erhalten werden, wenn man Santonin in Salzsäure und Weingeist löst und dann nach und nach chlorsaures Kali zusetzt und die auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich abscheidende amorphe Masse in Alkohol löst, wobei sich bei freiwilligem Verdunsten Krystalle der Verbindung absetzen; ihre Formel steht zu der des reinen Santonins in folgender Beziehung: $C_{30}\ H_{16}\ O_6 + Cl_2$ und $C_{30}\ H_{16}$

Digitized by Google

$O_6 + O_2$. *Jod* wirkt nur zersetzend auf Santonin ein, *Brom* bildet unter gewissen Bedingungen einen der Chlorverbindung sehr ähnlichen, krystallinischen Körper.

Verhalten des Santonins zu Säuren. Salzsäure und Essigsäure lösen es unverändert; durch längere Einwirkung der ersteren wird es theilweise zersetzt; in mässig verdünnter Schwefelsäure löst es sich unverändert auf, in concentrirter hingegen mit anfangs gelber, dann rother Farbe; Salpetersäure löst das Santonin abermals unverändert auf, bei längerer Einwirkung derselben entsteht eine stickstofffreie, nicht krystallisirbare, bitter schmeckende Masse und das Endproduct der Oxydation ist eine in Nadeln krystallisirbare Säure, die sich durchaus der Bernsteinsäure ähnlich verhält; die bei der Oxydation übergegangene Salpetersäure enthält nachweisbar Blausäure. Chromsäure wirkt zersetzend auf das Santonin; mit geschmolzener Phosphorsäure erhitzt, bildet es eine gelbe Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten ein gelbbraunes Harz darstellt. Phosphorsäure erzeugt in der weingeistigen Santoninlösung einen ähnlichen Körper.

Bleisuperoxyd trocken mit Santonin gemischt und bis zum Schmelzen des letzteren erhitzt, reagirt heftig unter Licht- und Wärmeentwickelung. Uebermangansaures Kali und ein Gemisch von übermangansaurem Kali und Salpetersäure verändern das Santonin nicht. Das Santonin ist keine eigentliche Säure und besitzt alle Eigenschaften eines krystallisirten Harzes; die meisten seiner Zersetzungsproducte sind harzartige Materien, das Endproduct der Oxydation mit Salpetersäure ist eine Säure, welche wir unter gleichen Bedingungen aus Harzen und Fetten entstehen sehen. Das Santonin tritt in drei isomeren Modificationen auf und hat gleiche procentische Zusammensetzung mit der wasserfreien Nelkensäure, dem Eugenin, der krystallisirten Cuminsäure und dem Alphaharz der Benzoë.

Digitized by Google

XX.

Die fetten Säuren des Ricinusöls.

Saalmüller gelangte bei der Untersuchung des Ricinusöls (Ann. d. Chem. u. Ph. LXIV, 108) zu folgenden Resultaten. Bei Darstellung der *Margaritinsäure* erhielt S. dieselbe Substanz, die schon Bussy und Lecanu beschrieben hatten, ihr Schmelzpunct lag aber constant bei 74°, während die von den Letzteren beschriebene Margaritinsäure einen Schmelzpunct von 130° hatte, was S. einer Verunreinigung mit Kali zuschreibt. Dem Verfasser zufolge wäre die Margaritinsäure nichts Anderes als Talgsäure. Der Theil der fetten Säuren, aus dem die Margaritinsäure abgeschieden worden war, erstarrte nach Verjagung des Alkohols vollständig; er lässt sich in keiner Weise in zwei oder mehrere verschiedene Säuren trennen. Er wurde nach Gottlieb's Verfahren, reine Oelsäure darzustellen, mit überschüssigem Ammoniak verseift, mit Chlorbaryum gefällt; das entstandene Barytsalz wurde getrocknet und in erwärmtem starkem Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung scheidet es sich bald in kleinen, körnigen Krystallen aus. Die reine Säure wurde durch Zersetzen dieses Salzes in Salzsäure dargestellt; der Verf. behielt für diese Säure den Namen *Ricinölsäure* bei. Die reine Säure ist eine sirupdicke, hellweingelbe geruchlose Flüssigkeit von unangenehm kratzendem Geschmack. Sie erstarrt bei —6—10° C. und lässt sich mit Aether und Alkohol in jedem Verhältnisse mischen; ihre weingeistige Lösung reagirt sauer; bei gewöhnlicher Temperatur nimmt sie aus der Luft keinen Sauerstoff auf. Sie kann ohne Zersetzung destillirt werden. Mit Bleioxyd verbindet sie sich unter Abscheidung ihres Hydratwassers. Ricinölsäurehydrat hat die Formel: $C_{38}H_{35}O_5+HO$.

Ricinölsaure Salze. Das *Barytsalz* $C_{38}H_{35}O_5+BaO$ wird erhalten, indem man die Ricinölsäure mit Ammoniak verseift und mit Chlorbaryum fällt. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt es in weissen Blättchen; das *Strontian-* und *Kalksalz* $C_{38}H_{35}O_5+SrO$ und $C_{38}H_{35}O_5+SrO+HO$ werden auf ähnliche Weise durch Zersetzen des ricinölsauren Ammoniaks dargestellt; ersteres krystallisirt in weissen Körnern,

Digitized by Google

letzteres in schuppigen Krystallen; das *Talkerdesalz* $C_{38}H_{35}O_5 + MgO$ krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in feinen Nadeln, das *Zinkoxydsalz* $C_{38}H_{35}O_5 + ZnO$ in kleinen weissen Körnern; das *Bleioxydsalz* $C_{38}H_{35}O_5 + PbO$, das durch Digestion der reinen Säure mit Bleioxyd entsteht, ist eine feste Masse, die sich leicht in Aether löst; lässt man die ätherische Lösung über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man eine durchscheinende krystallinische Masse; das *Silberoxydsalz* $C_{38}H_{35}O_5 + AgO$ durch Fällen einer viel freies Ammoniak enthaltenden Lösung von ricinölsaurem Ammoniak mit verdünntem salpetersaurem Silberoxyd; der *Aether* $C_{42}H_{40}O_6 = C_{38}H_{35}O_5 + C_4H_5O$ wird durch Einleiten von salzsaurem Gase in eine weingeistige Lösung der Säure erhalten; eine gelbe ölartige, nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit. — Die Angabe Boudet's, dass das Ricinusöl durch die Einwirkung schwefliger Säure erstarre, fand der Verf. nicht bestätigt.

XXI.

Verbesserung in der Photographie auf Papier.

Von

Blanquard-Évrard.

(Ann. de Chimie et de Phys. Déc. 1847, p. 447.)

In dem Verfahren, das ich früher*) beschrieb, war ein Umstand, der Schwierigkeiten darbot; er bestand in der Anwendung der Gallussäure zum Hervorbringen des Bildes der *camera obscura*. Oefters geschah es, dass, wenn das Bild bei zu schwachem Lichte oder (was gleichbedeutend ist) in zu grosser Dimension erzeugt worden war, dasselbe nicht die nöthige Kraft und Entwickelung erhalten konnte, sondern in der durch das Gemisch der Gallussäure und des essigsalpetersauren Silberoxy-

*) D. Journ. Bd. XLI, 193.

Digitized by Google

des erzeugten gleichförmigen Färbung, so zu sagen, verschwand. Nachdem ich gefunden hatte, dass die Gallussäure diese gleichförmige Färbung auf dem Bilde nur erzeuge, weil sich dieselbe in *geringer Menge* mit dem durch das Bild gelieferten essigsalpetersauren Silberoxyd in Verbindung befand, so suchte ich jede Veranlassung von Flecken zu entfernen, indem ich durch ein Bad das früher beschriebene Verfahren ersetzte. Ich tauche das Bild, sobald es aus der *camera obscura* kommt, in ein sehr geräumiges Gefäss, das ein Centimeter hoch mit einer kalt gesättigten Lösung von Gallussäure bedeckt ist; ich schwenke das Bad während des Eintauchens des Bildes und kann auf diese Weise die Einwirkung der Säure verlängern, bis mein Bild die zur Erlangung eines guten Resultates erforderliche Kraft erlangt hat. Ich wasche darauf das Bild und ersetze die Gallussäure durch eine Lösung von Bromkalium oder Chlornatrium, in welcher ich das Bild ungefähr eine Viertelstunde lang lasse. (Zu diesem Versuche wähle ich vorzugsweise ein dünnes Papier.) Dieses Mittel ist eben so einfach, als das frühere Schwierigkeiten darbot; es sichert von nun an den Daguerrotypisten vollständige Resultate und gestattet ausserdem, kräftige Effecte zu erhalten und Portraits in grossem Maassstabe zu erzeugen.

XXII.

Zersetzungsproducte des Albumins, Fibrins, Caseïns und des Leims.

Guckelberger giebt (Ann. d. Chem. u. Phys. LXIV, 39) die Resultate einer Untersuchung der flüchtigen Zersetzungsproducte obengenannter Körper durch Mangansuperoxyd und Chromsäure, unter Mitwirkung von Schwefelsäure. *Caseïn* wurde in dem Verhältnisse von 1 Th. mit 3 Braunstein, 4½ englischer Schwefelsäure und 30 Wasser destillirt; das Destillat besass einen eigenthümlichen, reizenden Geruch, der, als die Hälfte des Retorteninhaltes überdestillirt war, in einen Geruch nach Blausäure oder Bittermandelöl überging. Der Verf. fand in dem

Digitized by Google

Destillate: Aldehyd der Essigsäure, der Metacetonsäure (?) und der Buttersäure, Bittermandelöl, Ameisensäure, Essigsäure, Metacetonsäure, Buttersäure, Baldriansäure, Capronsäure und Benzoësäure. — Bei Destillation des Käsestoffs mit Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali, anstatt mit Braunstein und Schwefelsäure, ist das Destillat durch seinen starken blausäureähnlichen Geruch und durch darin herumschwimmende, feine, weisse Flocken unterschieden; der Verf. fand darin: Aldehyd der Metacetonsäure (?), Bittermandelöl, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Baldriansäure, Benzoësäure mit Spuren von Capronsäure, Blausäure, Valeronitril und ein schweres, nach Zimmtöl riechendes Oel. — Es scheint, als ob in dem mit Chromsäure und Schwefelsäure erhaltenen Destillat die Blausäure und das Valeronitril die Stelle der Ameisensäure und der Valeriansäure in dem ersteren Destillate verträten. Die Zersetzungsproducte des Albumins, Fibrins und des Leims durch Mangansuperoxyd und Schwefelsäure waren im Wesentlichen denen des Caseïns gleich, ausser dass die Blausäure fehlte. Alle drei lieferten die Essigsäure und Ameisensäure in vorherrschender Menge; bei dem Fibrin fand sich die Buttersäure und beim Leim die Baldriansäure in verhältnissmässig reichlichster Menge vor. Die Zersetzungsproducte des Fibrins und Albumins durch chromsaures Kali und Schwefelsäure waren reich an Blausäure; ferner fand sich Valeronitril, Benzoësäure, Essigsäure, Buttersäure u. s. w.

Literatur.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie, von Jacob Berzelius. Siebenundzwanzigster Jahrgang. Erstes Heft: Unorganische Chemie und Mineralogie. Tübingen, Laupp'sche Buchhandlung. 1848.

Commentar zur preussischen Pharmacopoe. Nach der sechsten Auflage der *Pharmacopoea Borussica* bearbeitet von Dr. Friedr. Mohr etc. Dritte Lieferung. Braunschweig, Druck und Verlag von Fr. Vieweg und Sohn. 1848.

Digitized by Google

XXIII.

Ueber das specifische Gewicht der Silberlegirungen, die hydrostatische Silberprobe und die Abnutzung des Münzsilbers durch den Umlauf.

Herr Carl Karmarsch, Director der höhern Gewerbschule zu Hannover, hat interessante Beobachtungen über die specifischen Gewichte verschiedener Silberlegirungen und deren Abnutzung angestellt und in den ersteren ein Mittel gegeben, den Feingehalt einer Legirung an Silber aufzufinden. Wir theilen in Folgendem die Hauptresultate beider Arbeiten in gedrängter Kürze mit.

*1) Die hydrostatische Silberprobe *).*

Die hydrostatische Silberprobe gründet sich auf die ziemlich grosse Verschiedenheit der specifischen Gewichte des reinen Kupfers und Silbers, in Folge dessen das spec. Gewicht einer Silberlegirung immer kleiner wird, je mehr sich dieselbe von dem Zustand des reinen Silbers entfernt, je mehr sie also Kupfer enthält. Die bis jetzt in der Praxis angewendeten Proben: die Strichprobe, das Abtreiben auf der Muffel und die Probe auf nassem Wege nach Gay-Lussac, liefern einerseits, wenigstens die erste derselben, ungenaue Resultate, andrerseits erfordern sie viel Uebung und einen eignen Apparat. Ein anderer Uebelstand ist die Nothwendigkeit, ein Stück Silber als

*) Mittheilungen des Gewerbevereins für das Königreich Hannover, 1847, Lieferung 55.

Digitized by Google

Probe von dem zu untersuchenden Stück abzunehmen, das in einzelnen Fällen 1 Gramm, nie aber weniger als 0,5 Gramm betragen kann. Die Methode des Herrn Karmarsch ist von den hier erwähnten Uebelständen befreit, indem sie ein Abnehmen der Probe unnöthig macht, keinen andern Apparat als eine gute Wage erfordert und in sehr kurzer Zeit zu Ende geführt ist. Allerdings kann ihre Anwendung auf voluminöse Arbeiten unbequem, ja unmöglich werden, so wie auch das Vorhandensein von nicht silberhaltigen Bestandtheilen der Arbeit als unübersteigliches Hinderniss in den Weg treten würde. Selbst schon zahlreiche gelöthete Stellen müssen die Untersuchung ungenau machen, während auch aus gleichen Gründen der Grad der Dichtigkeit der Legirung und sogar das Aufsieden der Geräthschaften die Genauigkeit der Probe beeinträchtigt. Liegt auch in letzterem Grunde keine Unrichtigkeit, so kommt es doch im Allgemeinen mehr auf den Feingehalt des Kernes der Legirung selbst an, als auf die trügerische, bald abgenutzte Oberfläche.

Wir legen in Folgendem die Grundzüge der verdienstvollen Arbeit des Herrn Verfassers dar.

Die Hauptreihe der Beobachtungen betraf geprägtes Silber, aus dem Grunde der anzunehmenden gleichartigen Verdichtung des Gehaltes und dem genau verbürgten Feingehalt desselben, wobei sich noch erwies, dass im Ring und ohne Ring geprägte Münzen gleiches Verhalten erwiesen. Aus den erhaltenen Wägungen wurden für alle untersuchten Abstufungen des Feingehalts die äussersten spec. Gewichte nebst den Mittelzahlen aus sämmtlichen zusammengehörigen Beobachtungen aneinander gereiht und dann auf Grundlage dieser Erfahrungsdaten eine Formel oder ein Rechnungsverfahren construirt, wonach aus dem bekannten Gewichte eines kupferhaltigen Silbers dessen Feingehalt möglichst annähernd gefunden werden kann. Zu dieser Formel gelangte der Herr Verfasser durch folgende Betrachtung:

Nimmt man an, dass sich in einer Mark von reinem Kupfer, dessen spec. Gewicht $= K$ sei, ein Grän $= \frac{1}{288}$ Mark in reines Silber verwandle, so erhält man eine Mark legirten Silbers von einem Grän Feingehalt, wobei sich das spec. Gewicht der Masse um so viel erhöhen muss, als der 288. Theil der Differenz der spec. Gewichte des reinen Kupfers und reinen Sil-

Digitized by Google

bers beträgt. Setzt man diese Zunahme vorläufig $= p$, so ist das neue spec. Gewicht:

$$= K + p.$$

Bei der Umwandlung von 2 oder 3 Gränen Kupfers in Silber wird dieses spec. Gewicht $= K + 2p$ oder $= K + 3p$ werden; nimmt man also n Grän Kupfer in Silber umgewandelt an, so wird das spec. Gewicht:

$$= K + np$$

entstehen müssen. Hierbei muss man von der Voraussetzung ausgehen, dass bei dem Zusammenschmelzen beider Metalle keine Verdichtung eintritt, eine Voraussetzung, die zwar nicht richtig ist, sich aber, wie später gezeigt werden wird, vollständig ausgleicht.

Die Grössen K und p würden sogleich gegeben sein, wenn das spec. Gewicht des Silbers und Kupfers genau bestimmt wäre, deren Angaben aber ausserordentlich schwankend sind. Die Wägungen der verschiedenen, in ihrem Gehalte genau bestimmten Legirungen geben ein Mittel an die Hand, die spec. Gewichte beider Metalle abzuleiten, wobei sich gleichzeitig die Verdichtung der Metalle durch das Zusammenschmelzen ausgleicht, indem eben auf solche Art verdichtete Metalle gewogen sind. In diesen Bestimmungen hat man dann nur noch eine Fehlerquelle, nämlich die Annahme, dass sich verschiedene Legirungen beim Zusammenschmelzen gleich stark verdichten, welcher Fehler aber äusserst geringfügig sein kann.

Nennt man L das spec. Gewicht irgend einer Sorte legirten Silbers und n den Feingehalt derselben, in Gränen ausgedrückt (18 auf ein Loth), so ist nach obigen Gleichungen

$$L = K + np,$$

und kann man zwei Gleichungen dieser Form für verschiedene Werthe von L und n aufstellen, so sind die Werthe K und p genau bestimmt. Man setzt für L und n die Mittelwerthe sämmtlicher Versuchsresultate *) ein und erhält so aus allen untersuchten Feingehalten als Mittel für L den Werth 10,2212,

*) Siehe Tabelle I.

Digitized by Google

für n 242,51 in einem, für L 9,4205, für n 105,12 im andern Falle. Aus den Gleichungen

$$10{,}2212 = K + 242{,}51\ p \text{ und}$$
$$9{,}4205 = K + 105{,}12\ p$$

findet sich

$$K = 8{,}80186 \text{ und } p = 0{,}005828,$$

welche Werthe, nach der Methode der kleinsten Quadrate geprüft, für

$$K = 8{,}814, \text{ für } p = 0{,}00579$$

als die brauchbarsten Zahlen liefern.

Die Gleichung $L = K + np$ für n aufgelöst, giebt:

$$n = \frac{L - K}{p}, \text{ in Zahlen } n = \frac{L - 8{,}814}{0{,}00579},$$

welche Gleichung, in Worte gefasst, folgende Regel giebt:

„Um aus dem bekannten, mit drei Decimalstellen angege-
„benen Gewicht einer Silberlegirung dessen Feingehalt abzu-
„leiten, ziehe man von dem spec. Gewicht die Zahl 8,814 ab,
„hänge dem Reste zwei Nullen an und dividire durch die,
„jetzt als ganze Zahl geltende 579, worauf der Quotient den
„Feingehalt in Gränen anzeigt."

Wendet man diese Methode bei Legirungen an, deren Feingehalt genau bestimmt ist, so erhält man als durchschnittliche Grösse des Fehlers 2,26 Grän, nach der Methode der kleinsten Quadrate einen Fehler von 1,81 Grän. Als Durchschnittswerthe der Fehlertabelle der verschiedenen Versuche stellt sich unter 66 Fällen 7mal der Feingehalt ganz genau, 25mal derselbe zu gross und 34mal zu klein heraus, ein für die Methode offenbar günstig lautendes Resultat.

Für gegossenes oder wenig bearbeitetes, d. h. nicht gleichmässig verdichtetes Silber kann die Methode, wie sich diess von selbst versteht, nicht angewendet werden, während sie für geprägtes Silber eine sehr bequeme und genaue, von dem Resultate einer guten Kapellenprobe selten mehr als 3 Grän abweichende Bestimmungsweise ist. Ein anderer wesentlicher Vorzug dieser Methode ist der, dass man den Gesammtsilbergehalt in einer Anzahl verschiedener Silberlegirungen auf gleiche leichte Weise finden kann, daher sie für alle Diejenigen, die sich mit Ein- und Verkauf von Silbergeräthen beschäftigen, ein sehr willkommenes Hülfsmittel ist.

Digitized by Google

Die Erfordernisse zu der erfolgreichen Anstellung bestehen in einer guten hydrostatischen Wage nebst genauen Gewichten (der Bequemlichkeit wegen am besten franz. Grammengewichte) und in sorgfältiger Handhabung derselben. Ungenauigkeiten durch das Wägen treten besonders dann hervor, wenn man kleinere Stücke wägt, daher das Gewicht von 30 — 40 Grammen am vortheilhaftesten sein dürfte.

Um die Berechnungen der Gehalte aus den spec. Gewichten zu ersparen, kann eine Tabelle zusammengesetzt werden, in der man nur das spec. Gewicht aufzusuchen braucht, um daneben den entsprechenden Feingehalt zu finden. Wir legen eine derartige, von dem Herrn Verfasser berechnete Tabelle bei *), die die aus der Formel abgeleiteten Werthe enthält.

Am Schlusse der hier dargelegten Arbeit finden sich noch Angaben über Raumveränderung der Silberlegirungen, sowohl beim Zusammenschmelzen selbst, als auch durch Walzen und Prägen. Wir beschränken uns auf Angabe einiger wichtiger Resultate, die aus den Tabellen XII und XIII der Originalabhandlung hervorgehen. Eine gewalzte Legirung wird nach vollendetem Auswalzen durch Prägen um so mehr dicht, je grösser ihr Feingehalt ist; während Feinsilber nach dem Auswalzen durch Prägen noch um ein Achtel Procent seines Rauminhaltes verdichtet wird, beträgt diese Verdichtung bei 9löthigem Silber nur ein Hundertel Procent. Die andern Silberlegirungen nehmen in der Reihe nach Verhältniss ihres Feingehaltes, welches zugleich das umgekehrte Verhältniss ihrer Härte ist, die Plätze ein, und das Kupfer, an Härte dem 14½löthigen Silber gleichkommend, stellt sich naturgemäss zwischen das 13löthige und feine Silber.

Das letzte wichtige Resultat ist, dass die Metalle Kupfer und Silber beim Legiren sich nicht verdichten, sondern umgekehrt eine Volumenvermehrung eintritt: es ist diese Ausdehnung $\frac{1}{3}$ p. C. bei dem 13löthigen, $\frac{1}{6}$ p. C. bei dem 11löthigen und $\frac{1}{4}$ p. C. bei dem 9löthigen Silber.

*) Siehe Tabelle II.

Digitized by Google

2) Abnutzung des Silbergeldes durch den Umlauf, und die zweckmässigste Legirung des Münzsilbers *).

Der durch Abreibung der verschiedenen Münzstücke entstehende Gewichtsverlust edler Metalle muss schon an und für sich ein Gegenstand von Interesse sein, indem die abgeriebenen Metalltheilchen für die menschliche Wahrnehmung so gut wie verschwinden und das dadurch verloren gehende Capital nicht unbeträchtlich ist; andrerseits aber der Zweck vereitelt wird, in dem gemünzten Stück Metall eine unveränderliche bestimmte Gewichtsmenge edlen Metalls zu besitzen. Herr Director Karmarsch hat es übernommen, die Grösse dieses Verlustes zu bestimmen und die Legirung auszumitteln, die sich dieser Abnutzung am besten in den Weg stellt. Die Abhandlung enthält eine ausserordentliche Menge von Beobachtungen, die wir in ihren Hauptresultaten flüchtig andeuten wollen; vorausgeschickt sind die früher über besagte Gegenstände angestellten Versuche von Cavendish und Hatchett, die in den Jahren 1798—1803 auf Befehl der englischen Regierung unternommen wurden, nebst einigen anderen verschiedenen Nachwägungen der Londoner Münze.

Die Abnutzung des Geldes beim Umlauf findet theils auf chemischem, theils auf mechanischem Wege statt. Die Abnutzung auf chemischem Wege trifft grösstentheils das Kupfer, welches sich oxydirt und sich als Kupferoxyd leichter abnutzt, wobei stets eine neue Metallfläche blossgelegt wird; die mechanische Abnutzung trifft Kupfer und Silber gleichzeitig und sie trägt wohl den grössten Theil der Abnutzung der Münzstücke. Die mechanische Abnutzung findet auf zweierlei Weise statt: durch Reibung der Geldstücke an festen Körpern, als: Sand, Staub etc., oder durch Reibung der Stücke gegeneinander. Um diese Abnutzung zu bestimmen, wurden Geldstücke in einem Gefässe einem anhaltenden Schütteln ausgesetzt, wobei sie entweder mit Sand oder blos untereinander in Berührung kamen; die Bewegung geschah durch Befestigung des die Münzen enthaltenden Gefässes an den Sägerahmen einer Cochot'schen Fournierschneidemaschine.

*) Polytechnische Mittheilungen von Volz und Karmarsch. Dritter Jahrgang, 1846, drittes und viertes Heft. Tübingen 1846.

Digitized by Google

Die Abnutzung nahm je nach dem Feingehalte zu, am dauerhaftesten zeigte sich fünflöthiges Silber, während zu gleicher Zeit die Abnutzung mit der Grösse der Münzstücke abnahm *).

Das Silber, als Münzmaterial, soll mehreren verschiedenen, zum Theil sich in den Weg tretenden Forderungen entsprechen, indem es, mit Kupfer legirt, die dem edlen Metalle angehörige Farbe tragen und behalten, zu Münzen des kleinsten Werthes ausgeprägt, noch Volumen genug besitzen soll, um sich bequem zum Umlauf zu eignen, und endlich der Abnutzung so wenig als möglich unterworfen sein soll. Während die erste Bedingung alle Legirungen unter 12 Loth Feingehalt ausschliesst, sprechen die beiden letzteren für eine geringhaltige Legirung; allein die Rücksicht auf Schönheit und bequemes Format der Münzstücke von höherem Werthe muss hierin auch einen Grund angeben. Für die erstere Forderung günstig spricht noch die Betrachtung der Kosten des ohne Entschädigung hinzuzufügenden Kupfers und die durch grösseren Kupferzusatz sich vermehrenden Kosten des Ausschmelzens und Prägens. Durch alle diese Umstände sind die Grenzen der Aufsuchung der besten Legirung des Münzsilbers eng gesteckt, indem dieselben nothwendig durch 12- und 14löthiges Silber bestimmt sind. Nach allen Erfahrungen stellt sich die Legirung auf 5 Theile Kupfer 1 Theil Silber, d. h. 13½ löthiges Silber, am vortheilhaftesten heraus, aus welcher Legirung bekanntlich die Conventionsgulden und Speciesthaler geprägt sind. Die neueste Zeit scheint sich sehr der Legirung aus neun Zehntheilen zuzuneigen, indessen dürfte es gut sein, vor einem Fortschreiten auf dieser Bahn die Erfahrung ernstlich um Rath zu fragen. Man ahme, um des Verfassers eigne Worte zu gebrauchen, Frankreich und anderen Staaten nicht eben darin nach, dass man ihr Legirungsverhältniss ohne alle Prüfung adoptirt; man folge vor Allem einem zweiten, entschieden vorzüglichen Beispiele, welches sie uns Deutschen geben, d. h. man verbanne alles Scheidemünzsilber und höre endlich auf, einen Cloak von Kupfer, in dem ein wenig Silber ersäuft ist, mit dem Namen Silber unverdient zu adeln.

---

*) Siehe Tabelle III.

Digitized by Google

Tabelle I.

Gefundene specifische Gewichte bekannter Legirungen.

Feingehalt. Loth.	Grän.	Grenzen des spec. Gewichts.	Mittleres spec. Gewicht.
15	16	10,458 — 10,492	10,479
15	14	10,464	10,464
14	14,4	10,345 — 10,374	10,360
14	7,2	10,271 — 10,316	10,293
13	16	10,250 — 10,265	10,257
13	6	10,207 — 10,237	10,215
12	—	10,067 — 10,100	10,083
11	15	10,068	10,068
9	6	9,744 — 9,810	9,772
8	6	9,640 — 9,667	9,657
8	—	9,637	9,637
7	—	9,532	9,532
6	—	9,439	9,439
5	6	9,383 — 9,385	9,384
5	—	9,306 — 9,333	9,319
3	10	9,196 — 9,203	9,200
3	9	9,153 — 9,237	9,196.

Tabelle II.

Berechnung des Feingehalts aus dem specifischen Gewicht.

Feingehalt. Loth.	Grän.	Spec. Gewicht.	Feingehalt. Loth.	Grän.	Spec. Gewicht.
3	—	9,127	5	12	9,405
3	2	9,183	5	14	9,416
3	4	9,150	5	16	9,428
3	6	9,161	6	—	9,439
3	8	9,173	6	2	9,451
3	10	9,185	6	4	9,463
3	12	9,196	6	6	9,474
3	14	9,208	6	8	9,486
3	16	9,219	6	10	9,497
4	—	9,231	6	12	9,509
4	2	9,242	6	14	9,520
4	4	9,254	6	16	9,532
4	6	9,266	7	—	9,544
4	8	9,277	7	2	9,555
4	10	9,289	7	4	9,567
4	12	9,300	7	6	9,578
4	14	9,312	7	8	9,590
4	16	9,324	7	10	9,602
5	—	9,335	7	12	9,613
5	2	9,347	7	14	9,625
5	4	9,358	7	16	9,636
5	6	9,370	8	—	9,648
5	8	9,382	8	2	9,659
5	10	9,393	8	4	9,671

Digitized by Google

Feingehalt. Loth.	Grän.	Spec. Gewicht.	Feingehalt. Loth.	Grän.	Spec. Gewicht.
8	6	9,683	12	4	10,088
8	8	9,694	12	6	10,099
8	10	9,706	12	8	10,111
8	12	9,717	12	10	10,123
8	14	9,729	12	12	10,134
8	16	9,740	12	14	10,146
9	—	9,752	12	16	10,157
9	2	9,764	13	—	10,169
9	4	9,775	13	2	10,181
9	6	9,787	13	4	10,192
9	8	9,798	13	6	10,204
9	10	9,810	13	8	10,215
9	12	9,822	13	10	10,227
9	14	9,833	13	12	10,238
9	16	9,845	13	14	10,250
10	—	9,856	13	16	10,262
10	2	9,868	14	—	10,273
10	4	9,879	14	2	10,285
10	6	9,891	14	4	10,296
10	8	9,903	14	6	10,308
10	10	9,914	14	8	10,319
10	12	9,926	14	10	10,331
10	14	9,937	14	12	10,343
10	16	9,949	14	14	10,354
11	—	9,961	14	16	10,366
11	2	9,972	15	—	10,377
11	4	9,984	15	2	10,389
11	6	9,995	15	4	10,400
11	8	10,001	15	6	10,412
11	10	10,018	15	8	10,424
11	12	10,030	15	10	10,435
11	14	10,042	15	12	10,447
11	16	10,053	15	14	10,458
12	—	10,065	15	16	10,470
12	2	10,076	16	—	10,482.

Tabelle III.

Feingehalt. Loth.	Grän.	Abnutzbarkeit beim Schütteln mit: Sand.	Geld aus verschiedenen Legirungen.
15	16	1,97	9,52
14	7,2	1,66	3,92
12	—	1,48	2,29
10	9	1,31	1,80
8	6	1,20	1,58
5	—	1,00	1,00
3	9	1,045	1,40.

Digitized by Google

XXIV.

Ueber eine vortheilhafte Darstellung des zweifach-chromsauren Kali's, des chromsauren Bleioxyds und des zweifach-chromsauren Kalkes.

Von

Jacquelain.

(Annal. de Chimie et de Phys. XXI, 478.)

Im Jahre 1844 wurde ich über die Verluste und Schwierigkeiten bei der Fabrication des zweifach-chromsauren Kali's um Rath gefragt.

Nach mehreren Versuchen, deren Aufführung ich für überflüssig halte, fand ich ein Verfahren, das mir sehr ökonomisch zu sein scheint und sich leicht ausführen lässt, so dass es selbst unter den Händen des ungeübtesten Arbeiters gelingt.

Das Verfahren wurde zuerst im Juni 1845 mit 10 Kilogrammen in der Fabrik des Herrn Guérin ausgeführt; später, im September desselben Jahres, wurde der Versuch mit 50 Kilogrammen Chromeisenstein bei Herrn Maze wiederholt.

Ein Herr Allain hat im November 1846 in der ***Revue scientifique*** ein Verfahren veröffentlicht, das sich dem meinigen, in Bezug auf die Anwendung einiger Substanzen, nähert; mein Verfahren unterscheidet sich von diesem aber durch die Angabe der Handgriffe und durch die Erläuterung der vorzüglichsten Erscheinungen, deren vollkommene Kenntniss von jedem industriellen Unternehmen unzertrennlich ist.

Um eine bündige und klare Beschreibung meines Verfahrens zu geben, sehe ich von der Menge der angewendeten Substanzen ab und behalte mir vor, darauf bei Gelegenheit des Preises zurückzukommen.

Beschreibung des Verfahrens.

1) Man mengt in Fässern, die sich um ihre grösste Axe drehen, ***Kreide*** und ***Chromeisenstein***, welche höchst fein zer-

Digitized by Google

theilt sind. Diese feine Zertheilung wird durch Pulvern und Sieben durch ein äusserst feines Sieb bewerkstelligt; es ist vor Allem nothwendig, ein unfühlbares Pulver zu haben; weiterhin will ich den Grund anführen.

2) Dieses Gemenge wird 9—10 Stunden lang in der Rothglühhitze auf der Sohle eines Flammenofens geglüht, wobei man das Gemenge bis zu einer Dicke von 5—6 Centimetern ausbreitet und die Oberfläche 10—12 Mal mit einer Krücke erneuert.

War die Flamme hinreichend oxydirend, so ist nach Verlauf dieser Zeit die Umwandlung des Chromoxyds in chromsauren Kalk vor sich gegangen. Davon kann man sich durch die Farbe der Substanz, welche gelblich-grün erscheint *), und ferner dadurch überzeugen, dass sie die Eigenschaft besitzt, sich, mit Ausnahme von etwas Sand, vollständig in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen.

3) Ist man bis zu diesem Punct gekommen, so wird die leicht zerreibliche und poröse Substanz gemahlen, um sie zu zertheilen; sie wird darauf mit warmem Wasser angerührt und dann in die fortwährend umgerührte flüssige Masse Schwefelsäure gegossen, bis die Flüssigkeit blaues Lakmuspapier schwach röthet.

Diese Probe ist ein sicheres Zeichen, dass der chromsaure Kalk in zweifach-chromsauren umgewandelt worden ist; nebenbei hat sich etwas schwefelsaures Eisenoxyd gebildet.

4) Zu derselben Flüssigkeit setzt man nach und nach geschlemmte Kreide, bis das Eisenoxyd vollständig ausgeschieden worden ist.

Der zweifach-chromsaure Kalk wird dabei, in Bezug auf seinen Sättigungszustand, durchaus nicht verändert.

5) Nach kurzem Absetzen wird die überstehende, helle Flüssigkeit abgegossen; sie enthält nun zweifach-chromsauren Kalk und eine geringe Menge schwefelsauren Kalk; sie kann in diesem Zustande zur Darstellung des zweifach-chromsauren Kali's, des neutralen und basischen chrom-

*) Die Eigenthümlichkeit des chromsauren Kalkes mit überschüssiger Basis, die grüne Färbung des Chromoxyds beizubehalten, liess lange Zeit glauben, dass sich kein chromsaurer Kalk erzeuge, um so mehr, als Wasser letzteren fast gar nicht auflöst.

Digitized by Google

sauren Bleioxyds und selbst des chromsauren Zinkoxyds angewendet werden; das letztere wird baldigst Anwendung finden, da das Zinkoxyd schon mit vielem Vortheile das kohlensaure Bleioxyd als Oelfarbe ersetzt hat.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass es überflüssig ist, doppelt-chromsaures Kali zu Darstellung der unlöslichen chromsauren Blei-, Zinkoxyd- und Barytsalze anzuwenden, woraus für die Fabrication derselben ein grosser Nutzen erwächst.

Es reicht demnach hin, eine doppelte Zersetzung zwischen zweifach-chromsaurem Kalk und dem basischen oder neutralen essigsauren Bleioxyd, dem Zinkchlorür und andern vorzunehmen.

Das zweifach-chromsaure Kali lässt sich eben so leicht und eben so rein darstellen, indem man eine Lösung von kohlensaurem, natronfreiem Kali auf zweifach-chromsauren Kalk einwirken lässt; es bildet sich hierbei unlöslicher kohlensaurer Kalk, der sich leicht auswaschen lässt, und eine Lösung von zweifach-chromsaurem Kali, welche man abdampft und zum Krystallisiren hinstellt; dabei muss man aber sorgfältig allen Staub und chlorwasserstoffsaure Dämpfe zu vermeiden suchen.

Es versteht sich von selbst, dass ein umsichtiger Fabricant die zum Abdampfen zu schwachen Waschwässer, so wie die Mutterlaugen, aus denen kein zweifach-chromsaures Kali mehr heraus krystallisirt, zur Darstellung unlöslicher, in den Künsten angewendeter chromsaurer Salze benutzen wird. Der Grund, weshalb aus den Mutterlaugen nichts mehr heraus krystallisirt, liegt darin, dass sie stets ein wenig zweifach-chromsaures Natron enthalten, dessen Base immer in grösserer oder geringerer Quantität in der käuflichen Pottasche enthalten ist.

In Betracht der grossen Löslichkeit des zweifach-chromsauren Kalkes bemerke ich, dass derselbe stets anstatt des zweifach-chromsauren Kali's angewendet werden kann, indem man ihn pulverförmig an die Kattunfabricanten abliefert, die ihn natürlich nur nach seinem Gehalte an Chromsäure, nach zweifach-chromsaurem Kali berechnet, bezahlen würden.

Die Probe kann leicht und mit grosser Genauigkeit ausgeführt werden, wenn man das von Gay-Lussac vorgeschlagene Verfahren zur Prüfung des Braunsteins anwendet.

Nach diesen Details kann ein Jeder sich die hauptsächlichsten Schwierigkeiten der alten Darstellungsart des zweifach-chrom-

Digitized by Google

sauren Kali's erklären, und den Nutzen einsehen, der durch ihre Hebung entsteht.

Diese Schwierigkeiten bestehen:

1) In einer fortwährenden Aufsicht des Werkführers, damit die Arbeiter öfters die Oberfläche mit der Krücke erneuern, um den Chromeisenstein dem Sauerstoffe der Luft auszusetzen und zu verhindern, dass derselbe nicht durch sein grösseres specifisches Gewicht in dem schmelzenden Salze zu Boden falle. Nach meinem Verfahren bleibt das Gemenge pulverförmig.

2) Die Sohle des Ofens wird schnell zerstört.

Es ist wahr, dass die in einigen Fabriken seit Jahren eingeführte Anwendung des Kali's und des Kalkes, oder, nach Allain, die Anwendung des Kalkes, des Salpeters und des Braunsteins beträchtlich die Schmelzbarkeit des Gemenges vermindern, was eine weniger anhaltende und weniger unmittelbare Berührung mit der Sohle zur Folge hat; diese Gemenge aber bleiben teigig und die Luft kann nur auf die Oberfläche der zusammengebacknen Theile wirken. In dem von mir vorgeschlagenen Verfahren wird die Sohle nicht merklich angegriffen.

3) Woraus auch das alkalische Gemenge bestehen möge, so lässt sich doch ein Verlust von 8—9 p. C. Kali bei der Weissglühhitze nicht vermeiden. Bei Anwendung von Kreide findet ein Verlust an Alkali nicht statt.

4) Der Verlust an Kali als kieselsaures ist noch bedeutender, da es bekannt ist, dass die Gegenwart von Kieselerde im zweifach-chromsauren Kali die Krystallisation hindert.

5) Eine fernere Schwierigkeit liegt noch darin, den rechten Zeitpunct zu treffen, in welchem das chromsaure Salz in zweifach-chromsaures umgewandelt ist.

Wird die Quantität der Schwefelsäure überschritten, so wird Chromsäure frei; während der Concentration der Flüssigkeit verbrennt organischer Staub auf Kosten des Sauerstoffes der Chromsäure, es bildet sich grünes, nicht krystallisirbares schwefelsaures Chromoxyd, welches das zweifach-chromsaure Kali dergestalt braun färbt, dass zur Trockne abgedampft und die trockene Masse von Neuem geglüht werden muss. Alle diese Uebelstände sind in meinem Verfahren nicht möglich.

Digitized by Google

6) Die unvollständige Zertheilung des Erzes vermehrt die Glühungen, verzögert die chemische Einwirkung und bewirkt in Folge dessen einen grössern Aufwand an Brennmaterial.

Ich kann die äusserste Zertheilung des Erzes nicht genug anempfehlen. Das Chromeisenerz ist durch seine Härte und Festigkeit nur schwierig zu pulvern und zu oxydiren; seine Festigkeit ist so gross, dass ein Einsickern in die Theile des Erzes nicht möglich ist; die alkalischen Flüssigkeiten können daher, ungeachtet einer gesteigerten Temperatur, nur auf die Oberfläche der Theile einwirken.

Ich habe mich durch den Versuch überzeugt, dass es vortheilhafter sei, das feinste Pulver noch zu schlemmen, um das unfühlbare Pulver von dem gröberen zu trennen, welches letztere ersteres stets, selbst bei Anwendung der feinsten und besten Siebe, begleitet. Hinsichtlich des Austrocknens dieses Pulvers würde es vortheilhaft sein, die durch Ausstrahlung des Flammenofens verlorene Wärme zu benutzen.

Es bleibt mir nun übrig, das Verhältniss der angewendeten Substanzen, so wie die Kosten anzuführen, wobei ich die Schätzung der angewendeten und erhaltenen Producte nach den mittleren Preisen vornahm:

	Frcs.	Cent.
100 Kilogramme Chromeisenstein (53 p. C. Chromoxyd enthaltend)	45	—
90 Kilogr. gepulverter Kalkstein oder 50 Kilogr. gebrannter Kalk	1	80
52,5 Kilogr. gewöhnliche Schwefelsäure	10	50
55 Kilogr. rohe Pottasche (62 p. C. wasserfreies Kali enthaltend)	49	50
Brennmaterial für 15 Stunden	15	—
Arbeitslohn	6	—
	127	80.

53 Kilogr. Chromoxyd geben 110 Kilogr. zweifach-chromsauren Kalk, die 126,6 Kilogr. zweifach-chromsaurem Kali entsprechen.

Da nun 125 Kilogr. 128 Franken kosten, so kostet 1 Kilogramm	1,024 Fr.
und wird verkauft für	3,50 „
Gewinn =	2,476 Fr.

für das Kilogramm, oder 240 p. C., wenn man ganze Zahlen annimmt.

Da das Aequivalent des zweifach-chromsauren Kalkes geringer ist als das des zweifach-chromsauren Kali's, so folgt

Digitized by Google

daraus, dass das Kilogramm doppelt-chromsaurer Kalk 1,16 Fr. anstatt 1,024 Fr. kostet. 110 Kilogramme zweifach-chromsaurer Kalk entsprechen 280 Kilogrammen neutralen chromsauren Bleioxyds, während dieselbe Menge Kalisalz nur 240 Kilogramme des Bleioxydsalzes liefert.

Die Differenz zu Gunsten des Kalksalzes beträgt 37 Kilogramme.

Beim Verkauf würde man so viel gewinnen, dass die 13 Centimes, um welche Summe der Preis des zweifach-chromsauren Kalkes den des Kalisalzes übersteigt, gedeckt würden.

Jedenfalls hat man Gewinn, wenn der zweifach-chromsaure Kalk zur Darstellung des zweifach-chromsauren Kali's und der unlöslichen chromsauren Salze benutzt wird.

XXV.

Beiträge zur Mineralchemie.

Von

Dr. ***Th. Kerndt.***

I.

Chemische Zusammensetzung eines grünen Felsits von Bodenmais.

Der lauchgrüne Feldspath von Bodenmais, wo er auf der bekannten Lagerstätte des Magnetkieses bisweilen derb in grösseren Massen, ziemlich selten jedoch in ausgebildeten und deutlichen Krystallen vorgekommen ist, wurde auf Veranlassung G. Rose's, dessen Güte ich das Material zur Analyse verdanke, von mir untersucht. Die Krystalle dieses Minerals, von denen das Universitätscabinet zu Berlin einige ausgezeichnete Exemplare besitzt, die ich näher zu studiren Gelegenheit hatte, sind in einer Grundmasse auf- und eingewachsen, welche hauptsächlich aus einem regellosen Gemenge Magnetkies, wenigem Kupferkies,

Digitized by Google

Milch- und gemeinem Quarze und ungefärbtem Dichroïte besteht, wozu sich nicht selten jener bouteillengrüne Glimmer gesellt, dessen genauere Kenntniss wir den Untersuchungen v. Kobell's *) zu danken haben.

Die Flächen, welche ich an den Krystallen beobachtete, ohne jedoch, ihrer Unebenheiten und geringen Spiegelung wegen, genauere Winkelbestimmungen machen zu können, sind Combinationen der vier blätterigen Brüche der hinteren gleich geneigten schiefen Endfläche, der Diagonalfläche n und der Rhomboïdfläche o; also folgende:

$$a : b : \infty c = F,$$
$$a : c : \infty b = P,$$
$$a^1 : c^1 : \infty b = M,$$
$$(a : \tfrac{1}{4}b : c) = n \text{ der Diagonalfläche},$$
$$(a^1 : \tfrac{1}{2}b : c) = o \text{ der Rhomboïdfläche}.$$

Uebrigens herrschen die Flächen M und P bedeutend vor und charakterisiren dadurch den Habitus der Krystalle.

Die Spaltbarkeit ist in zwei Richtungen besonders deutlich, und die vollkommnere zeigt einen lebhaften perlmutterähnlichen Glasglanz, während die weniger spiegelflächige mehr einen dem Fettglanze sich nähernden Glasglanz hat. Das Mineral ist an den Kanten durchscheinend und in dünnen Splittern halb durchsichtig. Die Härte ist die des Oligoklases.

Das specifische Gewicht, bei dessen Bestimmung die von G. Rose angegebenen Vorsichtsmaassregeln **) beobachtet wurden, ergab sich bei Anwendung von 10,1313 Grm. in Form kleiner Stücke von der Grösse einer halben Linse zu 2,5465, und bei Anwendung von 6,2335 Grm. in Form von feingeschlemmtem und ausgekochtem Pulver zu 2,5490 (Temperatur 12° R.). Breithaupt giebt das specifische Gewicht ***) des sogenannten Amazonen-Felsits zu 2,546 an, was mit den von mir erhaltenen Resultaten des Bodenmaiser Minerals ganz übereinstimmt. Es hat Abich in seiner bekannten Musterabhandlung über Feldspäthe constante Relationen zwischen dem specifischen Gewichte der Feldspäthe und der Zunahme der Thon- und Kalkerde

*) Dies. Journ. Bd. XXXVI, S. 309.

**) Annal. d. Chemie u. Phys. v. Poggendorff Bd. XLII, S. 315.

***) Breithaupt's vollständige Charakteristik S. 159.

Digitized by Google

in denselben bei gleicher Abnahme der Kieselerde nachgewiesen; eine Beobachtung, welche sich auch in der Felsitvarietät von Bodenmais, wie wir sehen werden, vollkommen bestätigt findet.

Löthrohrverhalten.

Im Glaskolben erhitzt, giebt dieses Mineral kaum Spuren von Feuchtigkeit, an denen sich übrigens keine Reactionen wahrnehmen lassen. Wenn man einen Splitter in der Löthrohrflamme erhitzt, so erhält man die Natronfärbung der äusseren Flamme sehr deutlich, und der Splitter schmilzt zu einem blasigen Glase. Mit Borax bekommt man eine durchsichtige Perle, die in der Wärme einen Stich in's Gelbe hat, was das Vorhandensein einer geringen Menge von Eisen beurkundet. Das Mineralpulver auf Platinblech mit Soda und ein wenig Salpeter geschmolzen, giebt Manganreaction. Schmilzt man das Pulver mit Phosphorsalz, so erhält man ein Kieselsäureskelet und die Perle opalisirt nach dem Abkühlen. Um zu erfahren, ob Kali in der Substanz sei, schmolz ich eine geringe Quantität des Mineralpulvers mit einem Theile Soda und eben so viel Borax in einem nach der Plattner'schen Methode aus gereinigten Kohlen bereiteten Tiegelchen vor dem Löthrohre, pulverisirte die geschmolzene, erbsengrosse Perle im Stahlmörser, löste das Pulver in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und dampfte die Masse zur Trockniss ein, löste diese in wenig Wasser und verdünnte mit Alkohol, worauf ich die Flüssigkeit nach der Filtration mit einigen Tropfen Platinchlorid versetzte und hierdurch nach einiger Zeit deutlich die Reaction des Kali's erhielt.

Noch habe ich einige qualitative Versuche auf nassem Wege angestellt, um zu erfahren, welche Erden sich noch vorfänden, und namentlich, wovon die Färbung herrühre, indem ich die Vermuthung hegte, es könnten Spuren von Nickel dieselbe verursachen, was sich jedoch nicht bestätigte. Um endlich zu bestimmen, in welcher Oxydationsstufe das Eisen in diesem lauchgrün gefärbten Mineral enthalten sei, wendete ich mit glücklichem Erfolge die Methode von Forchhammer an, indem ich das Mineral in einer Platinretorte mit Fluorwasserstoffsäure behandelte und hierauf deutlich die Reactionen auf Eisenoxydul durch bekannte Mittel erhielt.

Digitized by Google

Der Gewichtsverlust durch Glühen betrug bei 4,7915 Grm. längere Zeit getrocknetem Mineralpulver 0,0008, und es hatte das Pulver nach dem Glühen einen Stich in's Röthliche.

Quantitative Untersuchung.

Es wurden 4,791 Grm. fein präparirter und geschlemmter, alsdann bis zu constantem Gewichte getrockneter Substanz mit rauchender, frisch aus einer Platinretorte destillirter Flusssäure in einer geräumigen Platinschale nach und nach übergossen. Die Einwirkung war heftig und geschah unter starker Wärmeentwickelung. Nach einiger Zeit wurde das Ganze langsam zur Trockniss eingedampft und die fast trockne Masse mit Schwefelsäure gleichförmig befeuchtet, wieder langsam erwärmt und zuletzt bis zum schwachen Glühen der Schale die Hitze gesteigert. Die erkaltete Masse wurde mit Chlorwasserstoffsäure gleichmässig befeuchtet und nach einiger Zeit mit vielem Wasser bis zur möglichst klaren Lösung gehörig digerirt.

Bei dieser Operation erhält man nur selten eine vollkommen klare Lösung und dieses rührt in den meisten Fällen von einer nicht vollständigen Zersetzung des Minerales her, indem man entweder versäumt hatte, dasselbe gehörig fein zu präpariren und zu schlemmen, oder indem man nicht genug starke Flusssäure anwendete. Wollte man aber den auf dem Filter durch Auswaschen von Gips vollkommen befreiten Rückstand als unzersetztes Steinpulver in Abzug bringen, wie es einige Analytiker vorgeschrieben haben, so würde diess eine Fehlerquelle verursachen; denn Untersuchungen, welche ich mit solchen Rückständen angestellt habe, beweisen auf evidente Weise, dass sie die Bestandtheile nicht mehr im Verhältnisse des unzersetzten Minerales enthalten. Man verfährt am besten, wenn man einen solchen Rückstand nach vollständigem Auswaschen mit dem Filter verglüht, von Neuem mit Flusssäure behandelt und die erhaltene Flüssigkeit alsdann mit der Hauptlösung vereinigt. Einen endlichen Rückstand, welcher aller ferneren Einwirkung der Flusssäure widersteht, pflege ich auf dem Filter zu sammeln, zu glühen und auf Platin zu untersuchen, das, von den Gefässen herrührend, in Abzug gebracht wird.

Aus der erhaltenen Lösung wurde Thonerde und Eisenoxyd mit kaustischem Ammoniak gefällt, und nachdem beides durch Kali

Digitized by Google

getrennt worden war, wurde erstere mit kohlensaurem und letzteres mit bernsteinsaurem Ammoniak bestimmt und die kleinen Mengen von Kalkerde, Talkerde und Manganoxydul, die mit gefallen waren, ferner berücksichtigt, jedoch nicht mit der Hauptauflösung vermischt, die von der oxalsauren Kalkerde getrennt worden war, da nach Versuchen von H. Rose diese kleinen Mengen von Talkerde und Manganoxydul, die gemeinschaftlich mit dem Eisenoxyde durch Kali von der Thonerde geschieden werden, etwas von letzterem enthalten können und somit ein unrichtiges Resultat für den Kaligehalt des zu untersuchenden Minerals verursachen müssen. Die Kalkerde wurde aus der ammoniakalischen Flüssigkeit mit Oxalsäure gefällt und als kohlensaure Kalkerde bestimmt. Die Flüssigkeit wurde hierauf eingedampft und die flüchtigen Ammoniaksalze durch Verrauchen entfernt. — Die Talkerde und das Manganoxydul wurden nun, nachdem die Schwefelsäure durch essigsauren Baryt entfernt worden war, durch Abdampfen und Glühen in einer Platinschale nebst den Alkalien und dem überschüssig zugesetzten essigsauren Baryt in kohlensaure Salze verwandelt, woraus ich die Alkalien auszog und durch Filtration trennte. Nachdem die kohlensaure Talkerde nebst Manganoxydul vom Baryt durch Schwefelsäure getrennt war, leitete ich Chlorgas in die sie enthaltende Flüssigkeit, um das Manganoxydul höher zu oxydiren und hierauf durch Ammoniak von der Talkerde zu trennen. Die Talkerde bestimmte ich als phosphorsaure, nachdem sie mit ammoniakhaltigem Wasser vollständig ausgewaschen worden war. Das Manganoxyd wurde von Neuem in Chlorwasserstoffsäure gelöst und durch Kochen mit kohlensaurem Natron gefällt, alsdann geglüht und gewogen. — Das Kali wurde aus der Lösung durch Platinchlorid gefällt und bestimmt, das Filtrat aber in einer kleinen Porcellanschale vorsichtig eingedampft und durch Glühen das Platin reducirt, was durch den Zusatz einiger Krystalle von Oxalsäure befördert wurde. Das Chlornatrium wurde aus dem Platin ausgezogen und abfiltrirt, in einem tarirten Platintiegel vorsichtig verdampft, geglüht und gewogen.

Die Resultate der Analyse waren folgende:

Digitized by Google

0,848 Grm.		17,699 $\dddot{Al}$
0,015	„	0,313 $\dot{Fe}$
0,016	„	0,334 $\dot{Ca}$
0,515	„	10,749 $\dot{K}$
0,248	„	5,177 $\dot{Na}$
0,006	„	0,125 $\dot{Mn}$
0,112	„	2,338 $\dot{Mg}$
3,031	„	63,265 $\ddot{Si}$ aus dem Verlust
4,791		100,000.

Eine zweite Analyse, um die Kieselsäure direct zu bestimmen, wurde mit 2,203 Grm. Substanz unternommen und dieselbe hierbei durch Schmelzen mit dem vierfachen Gewichte trocknen kohlensauren Natrons aufgeschlossen. Die gut geschmolzene Masse wurde mit Wasser digerirt, eingedampft und mit Chlorwasserstoffsäure gleichmässig befeuchtet, alsdann die Chlormetalle in Wasser gelöst und von der Kieselsäure abfiltrirt. Die geglühte und gewogene Kieselsäure wurde in zwei Theile getheilt und einerseits mit der fünffachen Menge kohlensauren Natrons geschmolzen und von Neuem wieder wie ein Silicat behandelt, wobei sich die von Jacobson *) gemachte Beobachtung vollkommen bestätigte und die gewonnenen Resultate mit in Anschlag gebracht wurden; der andere Theil der Kieselsäure war mit Fluorwasserstoffsäure etc. behandelt worden und der dabei verbliebene Rückstand ebenfalls in Betracht gezogen. Aus der Lösung der übrigen Bestandtheile in Wasser wurde durch kaustisches Ammoniak gefällt; der Niederschlag, aus Thonerde, Eisenoxyd, Spuren von Manganoxydul, Talkerde und Kieselsäure bestehend, wurde geglüht und gewogen und alsdann in concentrirter Schwefelsäure gelöst, wobei eine geringe Menge Kieselsäure ungelöst zurückblieb. Im Uebrigen wurden Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxydul, Kalk- und Talkerde, wie in der ersten Analyse, getrennt und bestimmt.

Die Resultate der Analyse waren folgende:

---

*) Poggendorff's Annalen für Physik u. Chemie, Bd. LXII, S. 419 und Bd. LXVIII, S. 414.

Digitized by Google

1,411	Grm.	64,049	$\ddot{S}i$
0,049	„	2,224	$\dot{M}g$
0,371	„	16,841	$\ddot{A}l$
0,010	„	0,454	$\dot{C}a$
0,013	„	0,590	$\dot{F}e$
0,004	„	0,182	$\dot{M}n$
0,345	„	15,660	$\dot{K}$ u. $\dot{N}a$ als Verlust
2,203		100,000.	

Nehmen wir nun aus beiden Analysen das Mittel, so ergiebt sich als Zusammensetzung der lauchgrünen Felsitvarietät von Bodenmais folgende:

63,657	$\ddot{S}i$, darin	33,07	O.
0,451	$\dot{F}e$ „	0,10	„
0,394	$\dot{C}a$ „	0,10	„
0,153	$\dot{M}n$ „	0,03	„
17,271	$\ddot{A}l$ „	8,08	„
2,281	$\dot{M}g$ „	0,88	„
10,659	$\dot{K}$ „	1,80	„
5,134	$\dot{N}a$ „	1,31	„
100,000.			

Es ist also das Verhältniss des Sauerstoffes der stärkeren Basen zur Thonerde einerseits und zur Kieselsäure andrerseits wie:

$$4{,}30 : 8{,}08 : 33{,}07,$$

und diese Zahlen lassen sich einfacher am besten durch

$$3 : 6 : 24$$

ausdrücken, wodurch für die hier analysirte Felsitvarietät die Formel

$$\dot{K}_3\,\ddot{S}i_2 + 2\,\ddot{A}l\,\ddot{S}i_3$$

sich ergiebt.

Vergleichen wir nun diese Zusammensetzung mit der anderer Feldspäthe, so fällt uns zunächst die nicht unbeträchtliche Menge Talkerde auf, welche bis jetzt von andern Analytikern nicht in dieser Quantität angegeben worden ist. Aber auch die Formel weicht etwas von der für den Feldspath aufgestellten ab.

Svanberg's Untersuchungen mehrerer in den scandinavischen Graniten vorkommender Substanzen, die man gewöhnlich für Feldspäthe angesehen hat, haben deutlich gezeigt, dass

Digitized by Google

diese feldspathähnlichen Mineralien sich nicht immer auf die allgemeine Feldspathformel zurückführen lassen, und genauere Untersuchungen dieser Classe von Mineralien, wie sie besonders in neuerer Zeit durch kritische Geognosten veranlasst werden, führen jeden Falls zu recht wichtigen Folgerungen und Schlüssen in Bezug auf die verschiedenen Umstände und Verhältnisse, die bei der Entstehung der Granite und Porphyre im Besonderen und der diese feldspathähnlichen Mineralien enthaltenden krystallinischen Felsarten überhaupt obgewaltet haben dürften. Zu den interessanten, von Svanberg *) untersuchten felsitartigen Mineralien gehört unter andern das von Berga (Vingakers Kirchspiel in Suedermannland) mit der Formel:

$$2\,\dot{R}_3\,\ddot{S}i_4 + 3\,\ddot{A}l\,\ddot{S}i_4\,\dot{R};$$

ferner das von Magsjö und Tansö mit der Formel:

$$3\,\dot{R}\,\ddot{S}i + 2\,\ddot{A}l\,\ddot{S}i_3;$$

drittens das von Abborrforrs in Finnland mit der Formel:

$$6\,\dot{R}\,\ddot{S}i + 5\,\ddot{A}l\,\ddot{S}i.$$

Ferner dürften hierbei die Untersuchungen Abich's **) über den Trachyt von Siebenbürgen erwähnt werden. Es wurden aus diesen Trachyten von Chlorwasserstoffsäure 12,5 p. C. zerlegt, während der Rückstand 3,71 Kali gegen 5,62 Natron enthielt und, der Formel $\dot{R}\,\ddot{S}i_3 + \dot{R}\,\ddot{S}_3$ entsprechend, eine besondere Varietät des Albits darstellt, welche das Natron des reinen Albits nur zur Hälfte enthält, während die andere durch Kali und Kalk ersetzt ist. Der zersetzte Antheil hingegen bestand aus Magneteisenstein und $\dot{R}\,\ddot{S}i + \dot{R}\,\ddot{S}i_3$.

II.

Chemische Zusammensetzung des Cerfossilien enthaltenden Oligoklases von Boden bei Marienberg im sächsischen Erzgebirge.

Bei einer geognostischen Excursion, die ich im Herbste 1842, als damaliger Zögling der Königl. sächs. Bergacademie

*) Berzelius's Jahresbericht XXIII, S. 283 und dieses Journal, Bd. XXXI, S. 161.

**) Annal. der Phys. u. Chemie Bd. L, S. 341.

Digitized by Google

zu Freiberg, in die sogenannten Strahlstein-, Kies- und Kalklager zwischen Boden und Mauersberg, in der Nähe von Marienberg, zu machen Veranlassung suchte, fand ich, ausser mehreren anderen recht interessanten Mineralien, den Chondrodit viel schöner auf, als man dieses Mineral von diesem Fundorte bisher gekannt hatte; zugleich kam ein Felsit mit vor, in recht reinen derben Massen, dessen mineralogische Kennzeichen von denen des gewöhnlichen Feldspathes dasiger Gegend mancherlei Abweichendes hatten und der ausserdem ein schwarzes Mineral in geringer Menge porphyrartig eingesprengt enthielt, dessen äusserer Typus sofort an die scandinavischen Cerfossilien erinnerte. Mein hochverehrter Freund und damaliger Lehrer, Professor Breithaupt, welchem ich mehrere auf jener Excursion eingesammelte Stücke zeigte, war erfreut von der Schönheit des Chondrodits und bestimmte den Felsit nach seinen mineralogischen Kennzeichen als Oligoklas, was durch meine chemische Untersuchung, die ich hier folgen lasse, vollkommen bestätigt wird. Zugleich aber gebührt auch diesem kritischen Forscher der Mineralien die Ehre der ersten Bestimmung des Bodenits *), welchen er seiner mineralogischen Aehnlichkeit und des Löthrohrverhaltens wegen sofort dem Orthit und Allanit in seinen Vorträgen anreihte, und ich darf hierbei füglich weiter nichts beanspruchen, als die erste Auffindung der Germineralien in Sachsen.

Herrn Professor Kersten **) verdanken wir später eine qualitative chemische Untersuchung dieser sächsischen Germineralien, welche die Natur von dem Verdachte befreit, als habe sie dem hohen Norden ein Monopol auf das Cer und seine seltenen Begleiter verliehen. Herr Kersten fand bei seiner Untersuchung Gründe, welche ihn veranlassten, den Bodenit in zwei besondere Mineralien zu trennen. Eine quantitative Analyse konnte dieser Chemiker aus Mangel an hinreichendem Material nicht unternehmen, und erst später, nach mehrmaligem Besuche des Fundortes, gelang es mir mit vieler Mühe, aus mehreren Centnern Masse einige Grammen von jedem dieser beiden Mine-

*) Poggendorff's Ann. d. Phys. u. Chemie, Bd. LXII, S. 273.

**) Poggendorff l. c. Bd. LXIII, S. 135.

Digitized by Google

ralien rein zu verschaffen, die ich zu den weiter unten mitgetheilten quantitativen Untersuchungen verwendet habe.

Das Muttergestein dieser Cerfossilien kommt lagerartig ausgeschieden neben dolomitischem Urkalkgesteine in nicht unbeträchtlicher Masse vor, und merkwürdig ist sein serpentinartiges Ansehen an der einen Grenze seines Lagers, wo es seine Härte und Spaltbarkeit verläugnet und förmlich in Serpentin überzugehen scheint, worauf ich den Besucher dieser Gegend ganz besonders aufmerksam gemacht haben will; denn hier kann man die Genesis und die Paragenesis der Dolomite und Serpentine in ziemlich eng begrenztem Raume studiren, die ich übrigens in einer vergleichenden Arbeit „über die geologischen Verhältnisse der Umgegend von Marienberg im sächs. Obererzgebirge mit denen von Ytterby etc." näher zu erörtern Gelegenheit nehmen werde.

Der Kalkstock von Boden ist von ziemlich bedeutendem Umfange und nur einzelne Puncte liefern einen zu technischen Zwecken brauchbaren Kalk, während der grösste Theil nach verschiedenen Richtungen hin immer reicher an Talkerde wird, bis er bald in völligen Dolomit übergegangen ist. Er liegt im Glimmerschiefergebirge; seine Grenzen der Tiefe zu sind nicht durch bergmännische Versuche ermittelt und gekannt; er führt als accessorische Gemengtheile Cermineralien, Magneteisenerz, schwarzen Glimmer, Magnetkies in ziemlicher Menge, Pyroxen, Spuren von Titaneisen, Chondrodit*), Feldspath etc. Wer möchte beim Auftreten dieser Mineralien, von denen wir das eine und das andere bereits künstlich durch die Gluth des Hohofens hervorgerufen haben, die Bildung des Dolomits einseitig neptunischen Kräften zuschreiben?

Das specifische Gewicht, zu dessen Bestimmung ich einmal das Mineral von Boden in Form kleiner Stücke und das andere Mal in Form des fein geschlemmten Pulvers verwendete, fand ich zu 2,66—2,68 und somit ein wenig höher als Breithaupt, der es vom Oligoklas zu 2,644—2,662 angiebt. Auf der deut-

*) Der Chondrodit kommt besonders zu Orange in New-York, zu Sussex in New-Jersey und namentlich in der Fossa grande am Vesuv vor, wie denn überhaupt die Auswürflinge des Vesuvs den Chondrodit bis jetzt am schönsten geliefert haben dürften.

Digitized by Google

lichsten Spaltungsfläche ist der Glanz ein perlmutterartiger Glasglanz, übrigens ausgezeichneter Fettglanz. Die Härte des Oligoklases fand ich ein wenig höher als die des Feldspathes, also über 8; die Farbe lauchgrün mit etwas mehr Braun und dem Pistaziengrün sich nähernd, Strich farblos; undurchsichtig, in dünnen Splittern durchscheinend.

Vor dem Löthrohre beobachtete ich dieselben Erscheinungen, wie ich sie bei der Bodenmaiser Felsitart angeführt habe, nur ist hier die Schmelzbarkeit, bedingt durch höheren Natrongehalt, bei weitem grösser. Der Gang der Analyse war eben so wie der im Vorhergehenden bezeichnete, und es wurden zunächst 2,466 Grm. mit rauchender Flusssäure zerlegt und folgende Resultate erhalten:

0,554 Grm.	22,466	Ä̈l
0,014 „	0,568	F̈e
0,010 „	0,406	M̈n
0,050 „	2,027	Ċa
0,003 „	0,121	Ṁg
0,079 „	3,204	K̇
0,242 „	9,813	Ṅa
1,514 „	61,395	S̈i aus dem Verlust
2,466	100,000.	

Zur directen Bestimmung der Kieselsäure wurden 2,342 Grm. mit der 4½fachen Gewichtsmenge trocknen kohlensauren Natrons geschmolzen und zwar auf der Spirituslampe mit Hülfe der Plattner'schen Vorrichtung, — welchen zweckmässigen und nützlichen Apparat man nicht genug empfehlen kann, indem er das lästige Kohlenfeuer gänzlich entbehrlich macht und das Aufschliessen von Silicaten im reinlichen Zimmer zulässt. Die gut geschmolzene Masse wurde, wie gewöhnlich, mit Wasser digerirt und auf beschriebene Art ferner getrennt. Die Resultate der Untersuchung waren folgende:

Digitized by Google

0,531	Grm.	22,849	$\ddot{Al}$
1,453	,,	62,522	$\ddot{Si}$
0,003	,,	0,129	$\ddot{Fe}$
0,009	,,	0,387	$\ddot{Mn}$
0,047	,,	2,022	$\dot{Ca}$
0,002	,,	0,086	$\dot{Mg}$
0,279	,,	12,005	Verlust $\dot{K}$ u. $\dot{Na}$
2,324		100,000.	

Nehmen wir nun das Mittel aus beiden Analysen für die Zusammensetzung des Oligoklases von Boden an, so erhalten wir:

61,958	$\ddot{Si}$,	darin Sauerstoff	32,19
22,658	$\ddot{Al}$	,, ,,	10,58
0,348	$\ddot{Fe}$	,, ,,	0,10
0,104	$\dot{Mg}$	,, ,,	0,03
0,396	$\ddot{Mn}$	,, ,,	0,11
2,025	$\dot{Ca}$	,, ,,	0,57
3,079	$\dot{K}$	,, ,,	0,52
9,432	$\dot{Na}$	,, ,,	2,41
100,000.			

Der Sauerstoffgehalt der Thonerde nebst dem ihr isomorphen Eisen- und Manganoxyd ist 10,8, also das Dreifache, und der der Kieselsäure 32,2 das Neunfache von dem der starken Basen Kali, Natron etc. 3,5; woraus sich die Formel

$$\ddot{Na}\,\ddot{Si} + \ddot{Al}\,\ddot{Si}_2$$

ergiebt, welche schon Berzelius*) für den Oligoklas von Ytterby und Danvikszoll aufgestellt hat, während Laurent**), der eine Varietät des Oligoklases von Arriège untersuchte, annimmt, der Oligoklas bestehe aus drei Atomen Natronsilicat gegen vier Atome Thonerdesilicat. —

Nehmen wir nach Berzelius den Oligoklas als $\frac{2}{3}$ kieselsaure Thonerde mit neutralem kieselsaurem Natron zu gleichen Atomen, so folgt daraus für die *berechnete* Zusammensetzung des Oligoklases:

---

*) Jahresbericht IV, 147. XIX, 302.

**) *Annal. de Chim. et de Phys. LIX, 108.*

Digitized by Google

Kieselsäure	3 At. =	1731,93	62,64
Thonerde	1 At. =	642,33	23,23
Natron	1 At. =	390,90	14,13
		2765,16	100,00.

III.

Ueber die chemische Zusammensetzung des Bodenits.

Unter dem Namen *Bodenit**) verstehe ich, nach Breithaupt's Vorschlage, dasjenige der beiden, in dem so eben beschriebenen Oligoklas von Boden porphyrartig eingewachsenen Cermineralien, welches in längeren prismatischen Strahlen krystallisirt auftritt, bei vollkommner Undurchsichtigkeit braune, in's Röthliche und Schwärzliche übergehende Farbe besitzt und in Fettglanz übergehenden Glasglanz, etwas über die des Feldspathes hinausgehende Härte, so wie flachmuscheligen bis unebenen Bruch zeigt. Sein Strichpulver ist schmuzig weiss, und sein specifisches Gewicht fand ich bei Anwendung von 3,465 Grm. in Form kleiner Stücke zu 3,523. Ueber die Spaltbarkeit und Krystallform lässt sich vor der Hand nur so viel angeben, dass der Bodenit in rhombischen Prismen $\infty P = 110^0 - 112^0$ krystallisirt, ohne dass irgend eine Spaltungsrichtung in genügender Deutlichkeit an ihm zu bemerken ist.

Löthrohrverhalten. In einem Glaskolben erhitzt, giebt das Mineral Wasser von einer undeutlich sauren Reaction auf Lakmuspapier und bei stärkerem Glühen geht nach und nach die Farbe in eine blässere, schmuzig gelbe über. Glüht man ein Stückchen auf Platinblech, so erfolgt bei einer gewissen Temperatur eine plötzliche Feuererscheinung, ähnlich, wie sie Berzelius an den Gadoliniten von Ytterby und Broddbo zuerst beschrieb, und wie sie später bei verschiedenen andern Gadoliniten und Pyrorthiten beobachtet wurde. Ein Splitter in den Spitzen der Platinpincette erhitzt, schmilzt nach längerem Feuer nur wenig an den äussersten Kanten und giebt hierbei Spuren von Natronfärbung in der äusseren Flamme. Mit Borax am

*) S. Breithaupt's und Kersten's Notizen in Poggendorff's Annalen d. Phys. u. Chem. Bd. LXIII, 135 u. Bd. LXII, 273.

Digitized by Google

Platindraht zu einer Perle geschmolzen, zeigt das Mineral die Reaction des Eisens und bei einer gewissen Sättigung wird die Perle unter der Abkühlung unklar, ohne dass jedoch die Färbung bei Aufnahme einer schon sehr beträchtlichen Quantität von Substanz ganz dunkel würde. Mit Borax und Zinn auf Kohle erhält man die Reaction von Eisen in genügender Deutlichkeit. Schmilzt man das Mineral mit Phosphorsalz zusammen, so zeigt sich bei nicht zu starker Sättigung der Perle in der Wärme eine gelbe Färbung, die nach dem Erkalten wieder verschwindet, und schliesslich ist nur noch ein Kieselskelett zu bemerken; die Perle mit Zinn behandelt, zeigt keine Reactionen auf Titansäure. Schmilzt man auf einem Platinblech das Mineralpulver mit Soda und wenig Salpeter zusammen, so erhält man die Reaction des Mangans vollkommen deutlich.

Untersuchung auf nassem Wege. Starke Mineralsäuren zersetzen das Mineral vollständig unter Abscheidung der Kieselsäure als Gallerte, und die abgeschiedene Kieselsäure erweist sich sowohl vor dem Löthrohre, als auch mit Flusssäure behandelt, vollkommen rein. In der abfiltrirten Solution giebt kaustisches Ammoniak einen voluminösen Niederschlag, der sich rein auswaschen lässt, ohne milchig durch's Filter zu gehen; in seinem Filtrate bewirkt Oxalsäure sofort eine Trübung, und nach längerem Stehen setzt sich ein krystallinisch körniger Niederschlag ab, der, näher geprüft, sich als Kalkerde ergiebt. In der vom Kalk abfiltrirten Flüssigkeit giebt, nachdem sie stark concentrirt und hierauf mit frischem Chlorwasser einige Zeit stehen gelassen worden ist, kaustisches Ammoniak einen braunen Niederschlag, der leicht als Manganoxyd zu erkennen ist; wird sein Filtrat in einem Porcellanschälchen abgedampft, der Rückstand geglüht und die gefrittete Masse mit Alkohol extrahirt, abfiltrirt und mit einem Tropfen Platinchlorid das alkoholische Filtrat versetzt, so senkt sich nach einiger Zeit eine geringe Menge Kaliumplatinchlorid ab. Der mit Alkohol extrahirte Rückstand ergiebt sich vor dem Löthrohre mit Kobaltsolution als Talkerde. Wird die vom Kaliniederschlage abfiltrirte Lösung verdampft und ein Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzugebracht, so erhält man zuletzt deutliche Würfel von Chlornatrium.

Somit sind Kieselsäure, Kalkerde, Manganoxydul, Talkerde, Kali und Natron unzweifelhaft nachgewiesen, und es bleibt noch

Digitized by Google

der Niederschlag, welcher durch kaustisches Ammoniak erhalten worden war, übrig, einer näheren Prüfung unterworfen zu werden. Ich habe diesen Niederschlag zunächst auf Beryllerde und Thonerde geprüft und zu diesem Zwecke in wenig Salzsäure gelöst und hierauf mit einem Ueberschuss von kaustischem Kali an einem warmen Orte in einem verschlossenen Gefässe stehen lassen, dann filtrirt und das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure vorsichtig neutralisirt; kaustisches Ammoniak brachte einen voluminösen Niederschlag in dieser neutralen Lösung hervor, welcher durch Filtration getrennt und noch feucht längere Zeit mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss behandelt wurde, um hierdurch etwaige Beryllerde zu extrahiren. Der Rückstand ergab sich als Thonerde, verunreinigt durch Spuren von Manganoxyd. Das Filtrat wurde gekocht und zur Trockniss eingedampft, allein es trübte sich weder die Flüssigkeit beim Kochen, noch blieb zuletzt beim Glühen ein Rückstand. Somit war die Beryllerde im Bodenit nicht zu finden. Der Rückstand, aus welchem die Thonerde durch Behandlung mit kaustischem Kali extrahirt worden war, wurde ferner auf Thorerde, Cerverbindungen und Yttererde, so wie auf einen Gehalt an Eisenoxyd untersucht und, um letzteres zu scheiden, noch feucht in einer geräumigen Platinschale mit einer Lösung von Oxalsäure längere Zeit digerirt, wodurch in der That eine nicht unbeträchtliche Menge Eisenoxyd extrahirt werden konnte.

Es blieb nun noch die Prüfung auf Ceroxyd und Yttererde übrig, und es wurde, um diese nachzuweisen und zu trennen, der Rückstand in wenig Salzsäure gelöst, in welche Lösung nach gehörig starker Verdünnung mit Wasser Krystallkrusten von schwefelsaurem Kali gebracht wurden, um dadurch das Ceroxydul mit seinem etwaigen Lanthanoxyd- und Didymoxyd-Doppelsalz mit schwefelsaurem Kali ausgeschieden zu erhalten, während das Doppelsalz der Yttererde in der gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali aufgelöst bleibt. Nach längerem Stehen hatte sich in der That ein nicht unbedeutender körniger Niederschlag gebildet, der abfiltrirt und mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali ausgesüsst wurde. Es ergab sich dieser Niederschlag bei näherer Prüfung als ein Doppelsalz von Ceroxyd, dem ein Gehalt von Lanthanoxyd nicht fehlte; denn als ich ihn in heissem Wasser löste, aus der Lösung mit Ammo-

Digitized by Google

niak fällte und glühte, so konnte ich Lanthanoxyd mit sehr verdünnter Salpetersäure ausziehen.

Um mich zu überzeugen, ob *Thorerde* im Bodenit enthalten sei, machte ich noch einige besondere Versuche, obgleich schon die völlige Unauflöslichkeit des Cerdoppelsalzes in heissem Wasser dagegen sprach, und löste einen Theil des Niederschlages, welchen ich durch kaustisches Ammoniak erhalten hatte, setzte zu der Lösung Schwefelsäure und kochte längere Zeit; allein es setzte sich dadurch nur gelbes Ceroxyd ab, ohne dass vorher der weisse flockige Niederschlag von Thorerde zum Vorschein kam. Die Lösung der Yttererde wurde erhitzt und in der Wärme mit überschüssigem kaustischem Kali die Yttererde gefällt, und nochmals auf einen Gehalt an Beryllerde, durch Behandeln mit schwefligsaurem Ammoniak in der Wärme, vergeblich geprüft.

Quantitative Analyse.

Nachdem auf so eben beschriebene Weise im Bodenit die Anwesenheit von Kieselsäure, Thonerde, Kalkerde, Talkerde, Manganoxydul, Kali, Natron und Wasser sich ergeben, und durch eine besondere Probe das Eisen sich in demselben als Oxydul gezeigt hatte; nachdem die wegen grosser Aehnlichkeit mit den nordischen Cerfossilien leicht zu vermuthende Gegenwart von Yttererde und Cerverbindungen vollkommen bestätigt worden war, — behandelte ich zur quantitativen Bestimmung dieser Bestandtheile 3,212 Grm. fein gepulverter Substanz mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, zu der später einige Tropfen Salpetersäure gefügt wurden, so lange bei mässiger Wärme, bis die abgeschiedene Kieselsäure ohne irgend ein Gekreisch sich an den Wänden des Gefässes mit einem Glasstabe reiben liess. — Die vollständig zersetzte Masse wurde mit Wasser verdünnt und zur Trockniss abgedampft, gleichmässig mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, und die löslichen Verbindungen von Kieselsäure durch Filtration getrennt. Mit der zu bestimmenden Kieselsäure vereinigte ich geringe Quantitäten derselben, die mit in Lösung gegangen und im Verlaufe der Analyse abgeschieden worden waren. Die erhaltene Kieselsäure, deren Menge 0,839 Grm. oder 26,121 % betrug, wurde hierauf in einer geräumigen Platinschale mit stark rauchender, frisch bereiteter Flusssäure übergossen und mit

Digitized by Google

späterem Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure in der Wärme behandelt, um sie hierdurch auf das Vorhandensein fremdartiger Beimengungen zu prüfen. Es ergab sich hierdurch ihre vollkommene Reinheit.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte Lösung wurde mit kaustischem Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzt, hierauf der entstandene Niederschlag bei bestmöglichem Luftabschluss schnell abfiltrirt und aus dem Filtrate durch Oxalsäure die Kalkerde gefällt, welche, in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak bis zu constantem Gewichte unter bekannten Vorsichtsmaassregeln geglüht, **0,360** Grm. kohlensaure Kalkerde gab, woraus 0,203 Grm. oder **6,320%** Kalkerde berechnet wurden.

Aus der von der Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit wurden Talkerde, Manganoxyd, Kali und Natron der Reihe nach ganz auf dieselbe Weise abgeschieden und bestimmt, wie ich es bereits in der Untersuchung der Bodenmaiser Felsit-Abänderung beschrieben habe, als dieses Mineral Behufs der Alkalienbestimmung durch Flusssäure aufgeschlossen worden war.

Das Gewicht der phosphorsauren Talkerde betrug **0,204** Grm., woraus **0,0749** Grm. Talkerde oder **2,339%** berechnet wurden.

Die Quantität des erhaltenen Manganoxydoxyduls betrug **0,056** Grm. und daraus ergeben sich **0,0521** Grm. oder **1,618%** Manganoxydul. Es wurden ferner **0,202** Grm. Kaliumplatinchlorid erhalten und daraus **0,039** Grm. oder **1,214%** Kali berechnet.

Endlich betrug die Menge des gefundenen Chlornatriums **0,051**, woraus 0,0271 Grm. oder **0,840%** Natron resultiren.

Der durch kaustisches Ammoniak aus dem Filtrate der Kieselsäure erhaltene Niederschlag, — Thonerde und Eisenoxyd mit Spuren von Manganoxyd, so wie Yttererde, Cer und seine Begleiter enthaltend, wurde in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und davon ein geringer unlöslicher Rückstand, der sich als Kieselsäure ergab, durch's Filter abgeschieden. Das Gewicht dieser geringen Menge Kieselsäure wurde, wie bereits erwähnt, zur Hauptquantität hinzugerechnet, nachdem sie ebenfalls durch Behandeln mit Flusssäure auf ihre Reinheit geprüft worden war.

Da ich mich von der Abwesenheit der Beryllerde bereits bei der qualitativen Untersuchung des Bodenits vollkommen überzeugt hatte, so wandte ich zur Trennung der Thonerde vom

Digitized by Google

Eisenoxyde, den Cerverbindungen und der Yttererde kaustisches Kali an und kochte mit einem Ueberschuss desselben in einer geräumigen Platinschale. Die hierdurch in Lösung gebrachte Thonerde wurde abfiltrirt, mit Chlorwasserstoffsäure schwach angesäuert und durch kohlensaures Ammoniak gefällt, geglüht und gewogen. Das Gewicht derselben betrug = 0,332 Grm. oder 10,336 %.

Der die Cerverbindungen, Yttererde, Eisenoxyd etc. enthaltende Niederschlag wurde von Neuem in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Flüssigkeit mit kaustischem Ammoniak vollkommen neutralisirt, alsdann essigsaures Ammoniak hinlänglich hinzugefügt, und nun durch Zusatz von neutralem oxalsaurem Ammoniak die, ausser Eisenoxydul, welches in Lösung bleibt, in der Flüssigkeit enthaltenen Bestandtheile gefällt. Um den Niederschlag leichter filtriren zu können, wurde das Ganze an einen mässig warmen Ort gestellt und ungefähr nach 30 Stunden, nachdem sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt hatte, die Filtration vorgenommen.

Das blos noch Eisen enthaltende Filtrat wurde mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt und hierauf durch kaustisches Kali das Eisenoxyd gefällt, von Neuem in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und auf bekannte Weise durch bernsteinsaures Ammoniak aus der neutralen Lösung gefällt und bestimmt. Das Gewicht des erhaltenen Eisenoxyds betrug 0,430 Grm., woraus 0,387 Grm. Eisenoxydul oder 12,048 % berechnet wurden.

Der durch neutrales oxalsaures Ammoniak erhaltene Niederschlag, Doppelsalz von oxalsaurem Kali mit oxalsaurer Yttererde, Ceroxydul und Lanthanoxyd enthaltend, wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst und, um die Yttererde vom Cer und seinen Begleitern zu trennen, in die chlorwasserstoffsaure Lösung Krystalle von schwefelsaurem Kali gebracht. Das lösliche Doppelsalz der Yttererde wurde vom erhaltenen Niederschlage des $\ddot{S}\,\dot{K} + \ddot{S}$ ($\dot{C}e$ und $\dot{L}u$) abfiltrirt und durch eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kali vollständig ausgewaschen. Die Yttererde wurde hierauf aus ihrer Lösung durch kaustisches Kali in der Wärme gefällt, wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst, durch kaustisches Ammoniak die Lösung neutralisirt und daraus die Yttererde durch Oxalsäure niedergeschlagen, geglüht und gewogen. Das Gewicht der erhaltenen Yttererde betrug 0,560 Grm. oder 17,434 %.

Digitized by Google

Die so erhaltene Yttererde wurde schliesslich noch mit Zuckerkohle gemischt, in einem Strome von Chlorgas behandelt, um sie auf ihre Reinheit zu prüfen; allein es konnte kein flüchtiges Chlorid in ihr entdeckt werden; eben so wurde die von der Yttererde abfiltrirte Flüssigkeit einestheils durch Kochen mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss auf Spuren von Eisenoxyd etc. geprüft, aber keine Trübung erhalten, — anderntheils wurde sie eingedampft und geglüht, wobei eine Spur Rückstand hinterblieb, der sich bei näherer Prüfung als aus Kali bestehend ergab. Das ausgeschiedene Doppelsalz von schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurem Ceroxydul etc. wurde durch Kochen mit vielem Wasser in einer geräumigen Platinschale in Lösung gebracht, und die Oxyde daraus durch kaustisches Kali gefällt, vollständig ausgewaschen und bei gehörigem Luftabschlusse geglüht und gewogen. Die Menge des Ceroxyduls und Lanthanoxyds betrug 0,579 Grm. oder 18,026%. — Um zu erfahren, ob der erhaltene Niederschlag noch basische Salze vom Cer und Lanthan, so wie vielleicht etwas Kali enthalte, wurden die bereits bestimmten und gewogenen Oxyde von Neuem in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die erhaltene Lösung durch kaustisches Ammoniak, so genau als möglich, neutralisirt, durch oxalsaures Ammoniak gefällt, der Niederschlag geglüht und gewogen. Allein es war blos in der vierten Decimalstelle eine kleine Differenz angedeutet, die, unentschieden, sowohl durch die neue Operation herbeigeführt, als auch durch einen früheren, ganz geringen Gehalt an Kali verursacht sein konnte, obgleich im Filtrate kaum Spuren von Kali nachweisbar waren. Es scheint also, als wenn durch sattsam fortgesetztes Auswaschen der Gehalt an Kali vollständig entfernt werden könne; aber jedenfalls ist diess bei weitem schwieriger, als bei Anwendung von kaustischem Natron der Gehalt an letzterem entfernt wird.

Die erhaltene Verbindung des Cers mit dem Lanthan wurde nach der von Mosander*) angegebenen Methode mit 50fach verdünnter Salpetersäure zur Trennung des Lanthanoxyds und Ceroxyds behandelt, wodurch bekanntlich ein Extract erhalten wird, welches den grössten Theil des Lanthanoxyds mit Spuren von Ceroxyd in Lösung enthält, — während der grösste Theil

*) D. Journ. Bd. XXX, 280 ff.

Digitized by Google

des Ceroxyds mit Spuren von Lanthanoxyd ungelöst zurückbleibt. Das unreine Ceroxyd wurde in Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit der 50fachen Menge Wasser verdünnt und in einer geräumigen Platinschale längere Zeit gekocht, wobei sich fast alles Ceroxyd frei von Lanthanoxyd als basisch-schwefelsaures Ceroxyd abscheidet, welches man nach Hermann*) nach der Formel

$$\ddot{C}e_3\ \ddot{S}_4 + 9\ \dot{H}$$

auf Ceroxydul berechnen kann. Es wurde durch's Filter getrennt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat hiervon, Lanthan mit Spuren von Cer enthaltend, wurde mit dem lanthanhaltigen Extracte vereinigt und eingedampft und durch wiederholtes Extrahiren mit verdünnter Salpetersäure das Lanthan frei von Cer erhalten, schliesslich durch oxalsaures Ammoniak auf bereits erwähnte Weise gefällt und unter Befolgung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln geglüht und gewogen. Die Quantität des so erhaltenen Lanthanoxyds betrug 0,243 Grm. oder 7,566 %.

Das erhaltene Ceroxydul wurde, nachdem auf so eben erwähnte Weise kein Lanthan sich mehr daraus extrahiren liess, in Chlorwasserstoffsäure gelöst, durch oxalsaures Ammoniak gefällt und bei bestmöglichst verhindertem Luftzutritte geglüht und bestimmt; sein Gewicht betrug 0,336 Grm. oder 10,460 %.

Die gesammten Resultate der Analyse sind also folgende:

0,839	Grm.	oder	26,121	Kieselsäure,
0,332	„	„	10,336	Thonerde,
0,387	„	„	12,048	Eisenoxydul,
0,560	„	„	17,434	Yttererde,
0,203	„	„	6,320	Kalkerde,
0,075	„	„	2,339	Talkerde,
0,052	„	„	1,618	Manganoxydul,
0,039	„	„	1,214	Kali,
0,027	„	„	0,840	Natron,
0,336	„	„	10,460	Ceroxydul,
0,243	„	„	7,566	Lanthanoxyd,
0,097	„	„	3,019	Wasser **),
0,022	„	„	0,685	Verlust
3,212			100,000.	

*) D. Journ. Bd. XXX, 193.

**) Der Wassergehalt war durch einen besonderen Versuch ermittelt worden, da geglühter Bodenit sich in Säuren ungleich schwieriger zersetzen lässt.

Digitized by Google

Wenn wir nun die relativen Quantitäten des Sauerstoffes der einzelnen Componenten des Bodenits in's Auge fassen, welche folgende sind:

26,12 $\ddot{S}i$	13,57 O.	
10,33 $\ddot{A}l$	4,82 „	
12,05 $\dot{F}e$	2,68 „	
17,43 $\dot{Y}$	3,47 „	
6,32 $\dot{C}a$	1,79 „	
2,33 $\dot{M}g$	0,90 „	
1,61 $\dot{M}n$	0,36 „	
1,21 $\dot{K}$	0,20 „	
0,84 $\dot{N}a$	0,21 „	
10,46 $\dot{C}e$	1,55 „	*)
7,56 $\dot{L}n$	1,08 „	
3,01 $\dot{H}$	2,67 „	
99,27,		

und nach Scheerer's Vorgange unter $\dot{R}$ alle ein- und einatomigen Basen zusammenfassen, während wir zu $\ddot{A}l$ die mehrbasigen rechnen, so dürfte wohl die Formel:

$$\ddot{A}l\ \ddot{S}i + \dot{R}_9\ \ddot{S}i_2$$

am meisten mit den durch vorstehende Analyse gewonnenen Resultaten in Uebereinstimmung stehen: denn die Zahlen verhalten sich von $\ddot{S}i$, $\ddot{A}l$ und $\dot{R}$ **) wie

$$13{,}57 : 4{,}82 : 14{,}91$$

oder, einfacher ausgedrückt, wie

$$3 : 1 : 9.$$

Wir werden in einigen Schlusserörterungen sehen, in wieweit diese Formel mit den bereits bekannt gewordenen Verbindungen dieser Art Analogien zeigt, und gehen hier sofort zur Beschreibung des zweiten sächsischen Cerminerals, des Muromontits, über.

---

*) Ich habe den in dieser Abhandlung vorkommenden Berechnungen der Sauerstoffmengen des Ceroxyduls und Lanthanoxyds die Hermann'schen Atomgewichtsbestimmungen zum Grunde gelegt. Nach ihm ist das Atomgewicht des Cers 575,00 und das des Lanthans 600.

**) Zu $\dot{R}$ nehme ich hier ebenfalls den Sauerstoff des Wassers = 2,67.

Digitized by Google

IV.

Chemische Untersuchung des Muromontits, eines neuen Cerminerals aus der Gegend von Mauersberg bei Marienberg im sächsischen Erzgebirge.

Das zweite der sächsischen, bis jetzt bekannt gewordenen Cermineralien bezeichne ich mit dem Namen *Muromontit,* mit Beziehung auf den Namen des Dorfes Mauersberg, in dessen Nähe das Mineral bricht.

Der Muromontit kommt neben dem krystallisirten Bodenit nur in Körnern, gewöhnlich bis zu der Grösse einer halben Erbse, vor, und nur ein einziges Mal war ich so glücklich, eine regellos gestaltete Partie von dem Umfange einer Haselnuss zu erbeuten, durch welches mir das mühsame Ansammeln von Material zur Analyse und specifischen Gewichtsbestimmung um ein Bedeutendes mehr, als beim Bodenit, erleichtert wurde. Ich habe bis jetzt keine Spur von Krystallisation und eben so wenig Neigung, nach gewissen Richtungen hin regelmässig zu spalten, am Muromontit wahrnehmen können; sein Bruch ist flachmuschelig bis uneben; seine Farbe schwarz mit einem Stich in's Grünliche, welche letztere Färbung im reflectirten Sonnen- oder Kerzenlichte besonders deutlich hervortritt; und sein Glanz, bei weitem lebhafter als beim Bodenit, ist ein fast reiner Glasglanz, der nur wenig an Fettglanz erinnert. Das Strichpulver ist graulich-weiss, in's Grünliche sich neigend. Die Härte ist ein wenig höher als beim Bodenit und fast 9 nach der Breithaupt'schen Härtescala. In dünnen Splittern ist der Muromontit nicht ganz undurchscheinend. Sein specifisches Gewicht fand ich bei Anwendung von 4,536 Grm. in Form kleiner Stücke zu 4,263 und in Form von feinem Pulver nach der Methode von G. Rose im Platinapparate zu 4,265. Es ist also das specifische Gewicht des Muromontits um ein Bedeutendes höher als das des Bodenits. Beim Glühen im Platintiegel zeigt der Muromontit nicht jene Feuererscheinung wie der Bodenit, sondern verändert blos seine Farbe, die in eine etwas hellere übergeht.

Das Löthrohrverhalten ist ganz dasselbe, wie ich es bereits vom Bodenit umständlicher mitgetheilt habe, und auch bei der Behandlung mit Reagentien auf nassem Wege zeigen sich

Digitized by Google

die nämlichen Erscheinungen, nur dass beim Muromontit die Beryllerde als einer seiner Bestandtheile auftritt. Denn als der Niederschlag, welcher durch kaustisches Ammoniak erhalten worden war, noch feucht vom Filter genommen und mit einer concentrirten Lösung von kaustischem Kali behandelt wurde, so trat er einen nicht unbedeutenden Gehalt dieser Erde an das Kali ab. Es wurde die Beryllerde sammt der Thonerde aus ihrer Lösung in Kali durch Ammoniak gefällt und mit kohlensaurem Ammoniak weiter geprüft.

Quantitative Analyse.

Es wurden 3,535 Grm. fein geschlemmten Muromontitpulvers, nachdem dasselbe im Luftbade bis zu constantem Gewichte bei einer Temperatur von 100° getrocknet worden war, auf dieselbe Weise wie der Bodenit mit Chlorwasserstoffsäure unter späterem Zusatze von einer geringen Quantität Salpetersäure aufgeschlossen und im Uebrigen der Hauptsache nach bei Abscheidung und Bestimmung der einzelnen Bestandtheile derselbe Weg eingeschlagen, wie ich ihn bei der quantitativen Untersuchung des Bodenits dargestellt habe. Geringe Abweichungen bei der Trennung der einzelnen Componenten wurden hier durch das Auftreten der Beryllerde veranlasst, welche die Analyse bedeutend umständlicher und schwieriger macht, namentlich wenn sie in der Gesellschaft der Thonerde und Yttererde auftritt; und schon Scheerer hat in seiner umfassenden Arbeit über Gadolinit, Allanit und damit verwandte Mineralien sich bereits überzeugt, dass kaustisches Kali kein gutes Mittel abgebe, die Beryllerde aus einem Niederschlage zu extrahiren, welcher zugleich Eisenoxyd, Ceroxydul, Lanthanoxyd und Yttererde enthalte, ja selbst dann nicht, wenn man die vom Grafen Schaffgotsch angegebenen Vorsichtsmaassregeln in Anwendung bringt und bei der Behandlung des Niederschlags mit Kali alles Erhitzen vermeidet. Es bediente sich deshalb Scheerer, nachdem er Yttererde, Ceroxydul, Lanthanoxyd als oxalsaure Doppelsalze mit oxalsaurem Kali abgeschieden hatte, einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, um den eisenoxyd- und beryllerdehaltigen Niederschlag damit zu digeriren, und fällte dann dadurch mit gelöstes Eisenoxyd durch Schwefelammonium. H. Rose bestätigte die Erfahrung, dass Beryllerde sich von der

Digitized by Google

Yttererde auf gewöhnlichem Wege nicht vollkommen trennen lasse, und meint, dass früher dargestellte Yttererde immer nur ein Gemenge von Yttererde mit vielleicht wenigstens sechs verschiedenen Körpern gewesen sei, indem er zugleich gefunden hatte, dass Chloryttrium gar nicht flüchtig sei.

H. Rose*) entfernte bei seiner Untersuchung über Yttererde und Beryllerde erst Ceroxydul und Lanthanoxyd, ehe er Thonerde, Eisenoxyd, Beryllerde und Yttererde ferner trennte, und ich habe hier hauptsächlich den von ihm bezeichneten Weg eingeschlagen, indem ich die Berthier'sche Methode zur Trennung der Yttererde von der Beryllerde damit vereinte, welche zu recht guten Resultaten führt. Letzterer Analytiker schreibt nämlich vor, um Beryllerde und Yttererde vollkommen zu trennen, zur Auflösung beider schwefligsaures Ammoniak in Ueberschuss zuzusetzen und so lange die Flüssigkeit in der Kochhitze zu erhalten, bis keine schweflige Säure sich mehr entwickelt, wodurch Yttererde gefällt und die Beryllerde in Auflösung erhalten wird.

Das Gewicht der erhaltenen Kieselsäure betrug **1,099** Grm., welche Menge **31,089** % entspricht. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit kaustischem Ammoniak in geringem Ueberschusse versetzt, der hierdurch erhaltene Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit einem Ueberschusse von kaustischem Kali in der Kälte (da es gerade geschehen konnte, unter der Glocke der Luftpumpe im kohlensäurefreien Raume) in Berührung gelassen. Nach längerer Zeit wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und der ungelöste Rückstand durch Filtration getrennt; die abfiltrirte Lösung wurde längere Zeit gekocht, wodurch sie sich trübte, ohne jedoch einen erheblichen Niederschlag zu bilden, welchen durch's Filter zu trennen, sich kaum der Mühe lohnte. Die Flüssigkeit wurde nun mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und daraus die Thonerde durch kohlensaures Ammoniak gefällt und bestimmt, ihr Gewicht betrug **0,079** Grm., woraus sich **2,234** % ergeben. Das Filtrat der Thonerde wurde zur Trockniss eingedampft und geglüht, wobei nach Verflüchtigung der Ammoniaksalze nur geringer Rückstand hinterblieb, der sich als Chlorkalium bei näherer Prüfung ergab

*) Poggend Ann. d. Ph. u. Chem. Bd. LIX, 101.

Digitized by Google

und von nicht völliger Entfernung des Kali's aus dem Thonerdehydrat herrührte. Es hatten also in diesem Falle kaum Spuren von Beryllerde durch Behandlung mit kaustischem Kali in der Kälte aus dem ceroxydul-, lanthanoxyd-, yttererde- etc. haltigen Niederschlage getrennt werden können, was vielleicht dem relativen Verhältnisse der Quantität zuzuschreiben sein dürfte, in welchem jene Oxyde in diesem Falle mit der Beryllerde verbunden waren, und worin denn überhaupt der Grund liegen dürfte, dass bisweilen in derartigen Mineralien der Gehalt an Beryllerde von einigen früheren Analytikern völlig übersehen worden ist, wenn sie diese Erde nicht noch bei der Yttererde suchten oder zufällig fanden.

Der in kaustischem Kali ungelöste Theil wurde zur Abscheidung des Ceroxyduls und Lanthanoxydes mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen und die geschmolzene Masse mit wenig Wasser behandelt, das Ungelöste mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali ausgewaschen und Ceroxydul und Lanthanoxyd auf bekannte Weise getrennt. Hierbei kann freilich die Gefahr eintreten, dass man mit zu viel oder zu wenig Wasser die geschmolzene Masse behandelt und im ersten Falle etwas Cer und Lanthan mit in Lösung bekommt, während im entgegengesetzten Falle beim Cer und Lanthan gerade auf diese Weise zu trennende Bestandtheile zurückbleiben. Um nun Letzteres zu vermeiden, nehme ich gerne etwas mehr Wasser und lasse dann die vom Cer- und Lanthandoppelsalze abfiltrirte Flüssigkeit 24 Stunden stehen, während welcher Zeit sich die mitgelösten geringen Mengen durch einige hineingeworfene Krystalle von schwefelsaurem Kali noch ausscheiden können; denn jeden Falls ist die Trennung des Cers und Lanthans von den löslichen Doppelsalzen mit schwefelsaurem Kali durch Schmelzen leichter, schneller und genauer zu bewerkstelligen, als durch Hineinbringen von Krystallen letzteren Salzes, wo dann die sich ausscheidenden Doppelsalze als Ceroxydul und Lanthanoxyd mit dem schwefelsauren Kali immer noch nicht unbeträchtliche Quantitäten von Eisenoxyd, Yttererde etc. mit krystallisirt enthalten, die durch Auswaschen des Niederschlags mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali nicht entfernt werden können. Namentlich also empfehle ich das Schmelzen mit schwefelsaurem Kali in den Fällen, in welchen das Cer und Lanthan erst aus-

Digitized by Google

geschieden werden, bevor man die Trennung des Eisenoxyds, der Beryllerde und Yttererde vornimmt.

Die vom Cer und Lanthan abfiltrirte Flüssigkeit wurde von Neuem mit kaustischem Ammoniak versetzt, der dadurch entstandene Niederschlag durch's Filter getrennt und aus seinem Filtrat Spuren von Kalk, Manganoxydul und Talkerde auf gewöhnliche Weise geschieden. Der durch kaustisches Ammoniak erhaltene Niederschlag wurde wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Yttererde nach der Methode von Berthier vom Eisenoxyd und der Beryllerde getrennt, geglüht und gewogen. Ihre Quantität betrug 1,313 Grm. oder 37,142 %. Nachdem die erhaltene Yttererde durch's Gewicht bestimmt worden war, wurde sie nochmals auf ihre Reinheit dadurch geprüft, dass sie mit Zuckerkohle gemengt in einem Strome trockenen Chlorgases erhitzt wurde, allein es konnte hierdurch kein flüchtiges Chlorid von ihr abgeschieden werden. — Die von der Yttererde abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Weinsteinsäure versetzt und alsdann Ammoniak und Schwefelammonium im Ueberschuss zugefügt, wodurch Schwefeleisen sich niederschlug und die Beryllerde durch Anwesenheit von Weinsteinsäure in Lösung blieb. Das Schwefeleisen wurde auf bekannte Weise zersetzt und das Eisenoxyd durch bernsteinsaures Ammoniak aus der neutralen Lösung gefällt und bestimmt. Sein Gewicht betrug 0,441 Grm., woraus 0,397 Grm. Eisenoxydul oder 11,230 % berechnet wurden. Die beryllerdehaltige Flüssigkeit wurde eingedampft und der Rückstand geglüht, hierauf mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen, mit vielem Wasser gelöst und aus der erhaltenen Lösung die Beryllerde durch kaustisches Ammoniak gefällt, vollkommen ausgesüsst, geglüht und gewogen. Die auf diese Weise erhaltene Quantität Beryllerde betrug 0,195 Grm. oder 5,516 % und ergab sich bei nachmaligem Lösen etc. vollkommen rein von Kali, dessen Vorhandensein in geringen Spuren ich noch vermuthete, herrührend von einer geringen Quantität eines basischen Salzes desselben.

Die erhaltene Menge von phosphorsaurer Magnesia betrug 0,041 Grm., woraus 0,015 Grm. oder 0,424 % Magnesia berechnet wurden. An Manganoxydoxydul waren 0,0343 Grm. erhalten worden, woraus sich 0,032 Grm. oder 0,905 % Manganoxydul ergeben. Ferner war das Gewicht der bestimmten kohlensauren

Digitized by Google

Kalkerde 0,0445 Grm., welches 0,025 Grm. reiner Kalkerde oder 0,707 % derselben entspricht. Das Kaliumplatinchlorid betrug 0,031 Grm., woraus 0,006 Grm. reines Kali oder 0,169 % gefunden, und endlich das Chlornatrium 0,0431 Grm. oder 0,023 Grm., woraus 0,650 % Natron berechnet wurden. Endlich waren aus 0,321 Grm. Ceroxydul und Lanthanoxyd 0,196 Grm. Ceroxydul oder 5,544 Grm. und aus 0,125 Grm. Lanthanoxyd 3,536 % berechnet worden. Der Wassergehalt des Muromontits war durch directe Versuche ein Mal zu 0,823 % und das andere Mal zu 0,819 % gefunden worden.

Stellen wir nun die Resultate der Analyse zusammen, so ergeben sich für die Zusammensetzung des Muromontits folgende Zahlen:

1,099	Grm.	31,089	Kieselsäure,
0,079	,,	2,235	Thonerde,
0,195	,,	5,516	Beryllerde,
1,313	,,	37,143	Yttererde,
0,397	,,	11,231	Eisenoxydul,
0,015	,,	0,424	Magnesia,
0,032	,,	0,905	Manganoxydul,
0,025	,,	0,707	Kalkerde,
0,023	,,	0,651	Natron,
0,006	,,	0,170	Kali,
0,125	,,	3,536	Lanthan,
0,196	,,	5,544	Ceroxydul,
0,030	,,	0,849	Wasser und Verlust
3,535		100,000.	

Wir wollen nun einen Blick werfen auf die Zahlen, welche sich ergeben, wenn wir die Sauerstoffmengen der einzelnen Componenten berechnen und die ein- und einatomigen Basen, eben so wie wir es beim Bodenit gethan haben, unter R zusammenfassen. Die Sauerstoffmengen sind zunächst einzeln folgende:

31,089	Kieselsäure	geben	16,14	Sauerstoff	
2,23	Thonerde	,,	1,04	,,	
5,51	Beryllerde	,,	3,47	,,	
37,14	Yttererde	,,	7,38	,,	
11,23	Eisenoxydul	,,	2,49	,,	
0,42	Magnesia	,,	0,16	,,	
0,90	Manganoxydul	,,	0,20	,,	
0,71	Kalkerde	,,	0,20	,,	16,14
0,65	Natron	,,	0,16	,,	
0,17	Kali	,,	0,03	,,	
3,53	Lanthanoxyd	,,	0,50	,,	
5,54	Ceroxydul	,,	0,82	,,	
0,82	Wasser	,,	0,73	,,	
99,939.					

Digitized by Google

Demzufolge wäre also das Verhältniss der Kieselerde zur Thonerde einerseits und zu den Basen R andrerseits wie: **16,14 : 1,04 : 16,14.**

Aus diesen Verhältnisszahlen lässt sich füglich für die Zusammensetzung des Muromontits eine irgend wahrscheinliche Formel nicht entwickeln, und es ist derselbe, als amorphes und porodisches Gebilde, nicht mit allem Unrecht mehr für ein mechanisches Gemenge, als völlig individualisirtes Mineral zu halten, dessen vollkommener Entwickelung, bei dem Zusammentreten seiner Componenten zu einem Ganzen, ungünstige Umstände, vielleicht zu schnelle Temperaturerniedrigung, hindernd in den Weg traten. Trotzdem ist es beachtenswerth, dass der Sauerstoffgehalt der Kieselsäure ganz genau eben so gross ist als die der Basen $\dot{R}$.

Schliesslich wollte ich mich noch vergewissern, ob bei dem Cer und Lanthan wohl auch der ziemlich gewöhnliche Begleiter dieser seltenen Körper, das *Didymoxyd,* vorhanden sei, um in diesem Falle wenigstens doch eine annähernd quantitative Trennung desselben vom Cer und Lanthan zu versuchen, zumal ich schon früher im Laboratorium des Herrn Geh. Rath Prof. Mitscherlich zu Berlin Gelegenheit gehabt hatte, mich mit diesem schwierigen Gegenstande zu beschäftigen, wo ich durch die Güte meines hochverehrten Lehrers in den Stand gesetzt war, mit grösseren Mengen dieser so seltenen Körper zu arbeiten.

Wir haben bekanntlich von Mosander *) eine Methode, das Didym vom Cer und Lanthan zu trennen, welche auf geringere Löslichkeit des schwefelsauren Lanthanoxydes begründet ist, und durch diese lässt sich das Didym wenigstens ziemlich leicht nachweisen, wenn auch nicht quantitativ bestimmen. Später machte Prinz Lucian Bonaparte eine neue Methode der Trennung bekannt und gründete dieselbe auf die grosse Löslichkeit des valeriansauren Didymoxydes in sauren Flüssigkeiten und die sehr geringe Löslichkeit des analogen Ceroxydsalzes. Man löst

---

*) *The Lond, Edinb. and Dublin phil. Mag. Octbr. 1843, pag. 241.*

Digitized by Google

Behufs dieser Trennung beide Oxyde in Salpetersäure und schlägt aus der concentrirten Lösung durch Valeriansäure das Ce nieder; man wäscht es gut aus und glüht es; das erste Mal fällt nicht alles Ce, sondern eine Spur bleibt beim Didym.

Man muss, schreibt Lucian Bonaparte *) ferner vor, durch concentrirte Valeriansäure fällen, denn durch ein lösliches Valeriat fällt auch Didymoxyd mit, indem das Didymvaleriat in neutralen Lösungen sehr wenig löslich ist. — Es wollte mir bei der genauesten Befolgung aller vorgeschriebenen Vorsichtsmaassregeln nicht gelingen, durch diese Methode aus meinen Ceroxydul- und Lanthanoxydauflösungen noch Didymoxyd abzuscheiden, und ich gab zuletzt meiner dazu verwendeten Valeriansäure die Schuld. Da ich die Methode der Bereitung meiner mir zu Gebote stehenden Valeriansäure nicht kannte und auch für ihre Reinheit nicht bürgen konnte, so nahm ich keinen Anstand, mir selbst die zu meinen Versuchen nöthige Valeriansäure zu bereiten, und zwar nach der Methode von Trommsdorff **) aus der Wurzel der *Valeriana officinalis,* welcher die trockene Wurzel mit Wasser destillirt, das vom Baldrianöl getrennte Destillat mit kohlensaurem Kali sättigt, zur Trockniss verdampft und den Rückstand mit Schwefelsäure destillirt, die hierdurch erhaltene ölige Baldriansäure nochmals für sich destillirt und die Vorlage wechselt, wenn der Siedepunct auf 175° gestiegen ist. Das hiernach Uebergehende ist nach Trommsdorff als reines Hydrat der Valeriansäure zu betrachten.

Aber auch mit der auf bezeichnete Weise bereiteten Valeriansäure wollte es mir nicht glücken, Didymoxyd aus einem der beiden, aus Bodenit und Muromontit, erhaltenen Cer- oder Lanthanoxyden abzuscheiden, und ich glaubte bereits sicher zu sein, dass das Didymoxyd, der übrigens so gewöhnliche Gesellschafter des Cers und Lanthans, weder im Bodenit noch im Muromontit vorhanden sei. Verschiedene Modificationen der Methode von Bonaparte hatte ich bereits fruchtlos versucht und dadurch meinem Material manch kleinen Verlust verursacht, als ich schliesslich zur Methode von Mosander zurückkehrte und wirklich durch Verwandlung meines noch übriggebliebenen

*) Poggendorff's Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. LIX, S. 623.

**) Annal. der Pharm. Bd. VI. S. 176.

Digitized by Google

Vorraths von Lanthan- und Ceroxyd in schwefelsaures Salz, Auflösen desselben in 6 Theilen Wasser bei einer Temperatur von ungefähr 48° F. und Behandeln der erhaltenen Auflösung bei 104—107° F. einen Niederschlag von hell amethystfarbigem Lanthansalze erhielt, welches so lange auf dieselbe Weise gelöst und behandelt wurde, bis es rein weiss aussah. Die hierbei erhaltenen amethystfarbigen Lösungen wurden vereinigt abgedampft, der Rückstand wieder bei 50° F. in 6 Th. Wasser gelöst und diess Mal so lange in einer Temperatur von 122° F. behandelt, bis sich nichts mehr niederschlug. Die vom Niederschlage getrennte rothe Lösung wurde mit gleicher Gewichtsmenge Wasser verdünnt und nach gehörigem Ansäuren mit Schwefelsäure sehr langsam zur Krystallisation gebracht, wodurch sich das schwefelsaure Didymoxyd in grossen rothen Krystallen des triklinometrischen Systems abscheidet und leicht von den langen prismatischen Nadeln getrennt werden kann. Die erhaltenen Krystalle vom schwefelsauren Didymoxyde wurden wieder gelöst und aus der Lösung Didymoxydhydrat durch kaustisches Kali gefällt. Das Didymoxydhydrat nahm beim Glühen eine dunkel schwärzlichbraune Farbe an und ertheilte vor dem Löthrohre, mit Phosphorsalz behandelt, letzterem eine schöne Amethystfarbe, die bei starker Sättigung und anhaltendem Feuer eine ziemlich dunkel violette Farbe annahm. Eine besondere Prüfung auf Platinblech mit Soda und etwas Salpeter ergab die vollkommene Reinheit des Didymoxyds vom Manganoxyde, dessen Verunreinigung man durch die ähnliche Farbe der Didymoxydsalze etc. am leichtesten vermuthen könnte. Es wurde sowohl im Bodenit, als auch im Muromontit mit Evidenz das Vorhandensein des Didymoxyds nachgewiesen.

Nach diesen Mühen, es nachzuweisen, und nach den Verlusten, welche ich bei verschiedenen Modificationen der von Lucian Bonaparte vorgeschlagenen Methode, deren fernere Prüfung ich den Analytikern anheim stelle, leider erlitten hatte, leistete ich gerne Verzicht, das Didymoxyd quantitativ zu bestimmen.

Noch war mir übrig geblieben, einige Versuche mit der bei der Untersuchung des Bodenits und Muromontits erhaltenen Yttererde zu machen, um in ihr das ebenfalls 1843 durch Mosander nachgewiesene Erbium und Terbium aufzusuchen,

Digitized by Google

deren Oxyde dem Anscheine nach constante Begleiter der Yttererde sind.

Die von mir durch Fällen mit Oxalsäure erhaltene Yttererde hatte nach dem Glühen, sowohl bei offenem als auch bei bedecktem Platintiegel, eine vollkommen weisse Farbe. Ich löste sie in Chlorwasserstoffsäure und suchte aus der Lösung, nach Mosander's Vorschrift, durch fractionirte Fällung mit kaustischem Ammoniak basische Salze zu erhalten, von denen die ersteren mehr Terbiumoxyd enthalten und eine mehr röthliche Färbung zeigen sollten, während nach und nach in den verschiedenen Niederschlägen ein zunehmender Gehalt an Erbiumoxyd und Yttererde bei Abnahme des Terbiumoxydes und Weisserwerden der Niederschläge erwartet wurde. Allein es ergab sich bei meinen Versuchen, dass alle der Reihe nach erhaltenen Niederschläge eine weisse Farbe zeigten, die bei allen gleich weiss und rein war. Nach Mosander soll der Unterschied der Farbe der aus salpetersaurer Lösung erhaltenen Niederschläge für den relativen Gehalt dieser verschiedenen Oxyde ebenfalls charakteristisch hervortreten, indem die ersteren (erbiumoxydhaltigen) ziemlich dunkelgelb erscheinen, während sie nach und nach mehr farblos werden, je mehr sie erbiumfreier werden und schliesslich fast nur Yttererde enthalten.

Aber ich konnte auch bei den aus der salpetersauren Lösung erhaltenen Niederschlägen keine Farbenverschiedenheit wahrnehmen und bin hiernach berechtigt, die von mir aus den sächsischen Cermineralien dargestellte Yttererde vollkommen rein und frei von jenen seltenen Oxyden zu halten.

Schlussbemerkungen. Der amorphe Muromontit tritt neben dem krystallisirten Bodenit eben so nahe im Oligoklas von Boden auf, wie der Gadolinit neben dem Orthit oder Allanit in den Graniten von Hitterön *), und beide sind, wie sich aus vorstehenden Untersuchungen auf evidente Weise ergeben hat, zwei wesentlich verschiedene Mineralien, deren Selbstständigkeit sich sowohl durch physische als chemische Eigenthümlichkeiten charakterisirt. Die Härte beider Mineralien ist nicht dieselbe;

*) Poggend. Ann. d. Phys. u. Chemie, Bd. LVI, S. 459.

Digitized by Google

ihre Farbe, einigermaassen ihr Glanz ist verschieden und in ihren specifischen Gewichten weichen sie wesentlich von einander ab. — Wohl charakterisiren sie im Ganzen ihre Differenz weniger durch ihren *äussern Habitus,* ausgenommen, dass der Muromontit auch amorph und porodisch erscheint, so dass sie, eben so wie jene eben genannten zwei schwedischen Cermineralien von Hitterön, wohl von schon geübterem Auge für ein und dasselbe gehalten werden können, aber desto mehr trennen sie sich durch ihre *chemische Constitution.*

Der Muromontit zeigt einen nicht unbedeutenden Gehalt an Beryllerde, die wir unter den Componenten des Bodenits vergeblich suchen, eben so ist die Quantität der Yttererde im letztern bei weitem geringer. Der Bodenit zeigt die so merkwürdige Feuererscheinung, ein Kennzeichen, welches zuerst von Berzelius am Orthit, später am Pyrorthit und mehreren andern nicht krystallisirten Mineralien beobachtet und auf mannigfache Weise **) gedeutet worden ist. Der Muromontit erinnert in seinem Verhalten am meisten an den Allanit von Jotunfjeld, wie bereits Kersten bemerkte, während der Bodenit einige Kennzeichen mit dem Orthit von Ytterby gemein hat. Vergleichen wir aber die procentische Zusammensetzung dieser Mineralien, so finden wir doch wiederum nicht unwesentliche Unterschiede:

Allanit von Jotunfjeld nach Scheerer.

Kieselsäure	34,69	35,25
Thonerde	15,58	16,23
Ceroxydul	19,65	13,84
Lanthanoxyd		5,80
Eisenoxydul	14,42	15,55
Manganoxydul	1,55	0,98
Kalkerde	11,90	12,02
Magnesia	1,09	0,78
Kali	—	—
Wasser	0,52	0,52
	99,40	100,97.

**) Breithaupt's vollst. Handb. d. Mineral. Bd. III, S. 876, wo es in der Anmerkung heisst: „Mit dem Aufglühen und Verglimmen findet vielleicht erst die Krystallisirung statt."

Digitized by Google

Orthit von Ytterby nach Berlin.

Kieselsäure	36,24	33,40
Thonerde	8,18	12,58
Ceroxydul	4,98	4,56
Eisenoxydul	9,06	13,48
Yttererde	29,81	20,83
Kalkerde	5,48	9,59
Manganoxydul	0,61	1,60
Wasser	4,59	3,34
Kali u. Natron	0,61	0,62
	99,56	100,00.

Scheerer giebt den allanitähnlichen Mineralien von Jotunfjeld und dem von Hitteröen, welches in Begleitung des Gadolinits daselbst vorkommt, die Formel:

$$2\,\ddot{R}\,\ddot{S}i + 3\,\dot{R}\,\ddot{S}i_3,$$

zu welcher das Sauerstoffverhältniss des Muromontits eben so wenig wie des Bodenits führt. Eine merkwürdige Thatsache ist aber bei den sächsischen Cermineralien die, dass sich der Sauerstoff der Kieselsäure zu den unter $\dot{R}$ zusammengefassten Basen (wozu wir auch das Wasser zählen) in beiden fast ganz gleich verhält.

Wir stossen auf Schwierigkeiten, in welche Formel wir die Zusammensetzung beider Mineralien einzukleiden haben, wenn wir an der Vorstellung festhalten, die wir gewöhnlich von den natürlichen Salzen der Kieselsäure, Phosphorsäure und einiger ähnlicher Mineralsäuren uns machen. Aber fällt es doch bei der täglich umfangreicheren und genaueren Kenntniss der Silicate uns schwerer und schwerer, für diese Classe von Körpern den Begriff „Salz" festzuhalten, oder vielmehr auf derartige Verbindungen auszudehnen. — Die Schwierigkeit, durch eine passende Formel die Zusammensetzung der beryllerdehaltigen Cersilicate auszudrücken, in der die Sauerstoffmengen das leitende Princip sind, glaubte man um ein Beträchtliches vermindert zu sehen, als man nach dem Vorgange des Hrn. von Kobell die Beryllerde zu den ein- und einatomigen Basen zu zählen anfing, und in der That schien für die theoretische Betrachtung der Zusammensetzung mehrerer Mineralien dieser Classe der Schlüssel gefunden zu sein. Aber auch die genauesten Forschungen des Hrn. von Awdejew *) über die Natur der Beryllerde lassen die

*) Poggend. Annal. d. Phys. u. Chemie, Bd. LVI, S. 101.

Digitized by Google

Zusammensetzung der beryllerdehaltigen Gadolinite und damit verwandten Mineralien noch dunkel und nur der Gadolinit von Kårarfvet stimmt mit der von Berzelius angegebenen Formel $\dot{R}\,\ddot{S}i$ gut überein, wenn man annimmt, dass die Beryllerde den ein- und einatomigen Basen isomorph sei und sie ersetzen könne. Andere von Richardson, von Scheerer und Thomson analysirte Varietäten führen auf die Formel $\dot{R}_5\,\ddot{S}i$.

Die grosse Vielzahl der Componenten in diesen Mineralien verleitet uns bisweilen, sie für blosse Gemenge zu halten, und oft treten noch, ausserdem, dass viele von ihnen amorph und porodisch erscheinen, überwiegendere Gründe hinzu, z. B. die von Heinrich Rose *) beobachtete Thatsache, dass verschiedene Theile eines und desselben Stückes Gadolinit von Ytterby Verschiedenheit im specifischen Gewichte zeigten, woraus er schliesst, dass auch das Mineral an verschiedenen Stellen verschieden zusammengesetzt sein müsse.

Auf solche Thatsachen hin möchte man allerdings die specifische Selbstständigkeit des Gadolinits in Zweifel ziehen. — Aber welcher Ansicht wir immerhin auch huldigen mögen, so dürfen wir doch bei diesem schwierigen Gegenstande der Mineralchemie nicht müde werden, durch genaue vergleichende Analysen dieser Mineralien von verschiedenen Fundorten uns über das quantitative Verhältniss, in welchem die Vielzahl der Componenten erscheint, genaue Aufschlüsse zu verschaffen, und nicht zu eilig, aus allzugrosser Vorliebe für herkömmliches Formelwesen, über die Natur und das Wesen dieser Classe von Mineralien aburtheilen, denn lassen doch selbst die Methoden der Trennung und quantitativen Bestimmung ihrer Bestandtheile noch so Vieles zu wünschen übrig; wobei ich nur an die unsichere Bestimmung des Sauerstoffs des Eisens, wenn es in beiden Oxydationsstufen zugleich auftritt, und gar nicht erst an das Cer, an die Yttererde und ihre versteckten Begleiter zu erinnern brauche.

Scheerer, dem wir unstreitig die ausgezeichnetsten Untersuchungen über die scandinavischen Cermineralien zu danken haben, bemerkt in Bezug auf die Bildung und Entstehung des Gadolinits von Hitteröen, dass der Erstarrungsmoment desselben

*) Poggend. Annal. d. Phys. u. Chemie, Bd. LIX, S. 479.

Digitized by Google

noch früher als der des Feldspaths eingetreten zu sein schiene. Denn überall, wo ein Gadolinitkorn von Feldspath umgeben ist, erscheint nach Scheerer's Beobachtung letzterer mit seinen Blätterdurchgängen mehr oder weniger deutlich, sternförmig um dasselbe angeordnet, ganz wie es bei Krystallen zu geschehen pflegt, welche sich um einen festen Kern ansetzen. — Diese nämliche Erscheinung lässt sich bei den sächsischen Cermineralien beobachten und hier vorzugsweise an den Körnern des Muromontits, von dem ich bereits oben erwähnt, dass seiner vollkommenern Entwickelung (Krystallisation) zu schnelle Temperaturerniedrigung hinderlich gewesen sein dürfte. Es ist überaus wichtig, bei Beurtheilung der Natur und des Wesens der Mineralien die Erscheinungen und Einflüsse, welche in ihrer Schöpfungsperiode obgewaltet haben, nach allen Richtungen hin vollkommen zu würdigen, denn oft können die Genesis und Paragenesis einzig und allein über mannigfach complicirte Phänomene der wahren Natur eines Minerals befriedigende Aufschlüsse geben, wie wir diess namentlich bei porphyrartig eingewachsenen und lagenweise über einander aufgewachsenen Mineralien oft auf eine evidente Weise zu beobachten Gelegenheit haben.

Schliesslich kann ich nicht unterlassen, auf eine wichtige hierher gehörige Bemerkung aufmerksam zu machen, welche wir im 3. Bande des vollständigen Handbuchs der Mineralogie von Breithaupt dem Genus *Causimus* beigefügt finden. Nach diesem Forscher nämlich sind die Krystalle, welche Scheerer in Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, Bd. LXI, S. 645 vom Allanit, Orthit und Gadolinit beschrieben hat, für Pseudomorphosen (zum Theil vielleicht von Pyroxenen) zu halten, da sie durchaus keine Spur von Spaltbarkeit zeigen. Diese letztere Beobachtung und der aus ihr resultirende Schluss giebt meines Erachtens ein wichtiges Kriterium bei der Beurtheilung dieser Cermineralien, und es dürfte zunächst die wichtigste Aufgabe der Forschung sein, eigentliche Krystalle des Allanits, Gadolinits, Orthits etc., wenn es deren giebt, von ihren Pseudomorphosen zu sichten: eine Aufgabe, zu deren Lösung freilich nur derjenige berufen ist, dem reichhaltige Mineraliencabinette zugänglich sind.

Digitized by Google

XXVI.

Ueber die Schiessbaumwolle.

(Fortsetzung des Bd. XL, S. 422 abgebrochenen Berichts.)

Wenn sich gleich der erste Enthusiasmus für das neue chemische Product, welches in der Kriegskunst eine grosse Revolution hervorbringen sollte, ziemlich allgemein gelegt hat und seitdem die Schiessbaumwolle durch Aether und Chloroform in den Hintergrund gedrängt ist, so bleibt die neue Verbindung ein so wichtiges chemisches Präparat, auch wenn sie von der technischen Anwendung vollkommen sollte ausgeschlossen bleiben, was wir keinesweges fürchten dürfen, dass die Aufmerksamkeit der Chemiker noch lange darauf gerichtet bleiben wird.

Der Entdecker der Schiessbaumwolle hat es noch immer verschmäht, seine Bereitungsmethode bekannt zu machen. Die grosse Abweichung in der Zusammensetzung des Präparats, welche Schönbein und Böttger gegeben haben *), gegen die, wie sie von anderen Chemikern gefunden, lässt fast mit Sicherheit schliessen, dass das geheim gehaltene Verfahren ein anderes sei als das, welches so leicht ausgeführt werden kann, in jedes Menschen Händen ist und ein so wirksames Präparat liefert.

Leider hat die Erfahrung nicht die früher angenommene Eigenschaft der Gefahrlosigkeit der Schiessbaumwolle bei der Fabrication bestätigt. Schwere Verletzungen sind fast überall zu beklagen gewesen und die Tagesblätter haben selbst von einer verwüstenden Detonation berichtet, durch welche, in Faversham, eine Fabrik zerstört wurde, wobei mehrere Arbeiter das Leben eingebüsst. Das Trocknen, bei welchem die Explosion entstand, fand bei 50° statt. — Das Springen von Schiessgewehren ist eine so oft wiederkehrende Erscheinung gewesen, dass die Schiessbaumwolle in der Gestalt und Zusammensetzung, wie sie jetzt noch dargestellt wird, keinen Eingang bei den Schützen gefunden.

Dem Berichterstatter sind, ohne bemerkbare äussere Veranlassung, zwei starke und gute Pistolen durch Schiessbaumwolle zerschmettert worden, von welcher vorher und nachher mit gutem Effect und ohne Nachtheil für das Gewehr angewendet wurde.

*) Dies. Journ. Bd. XL, S. 204.

Digitized by Google

Ein drittes Mal wurde ein Schraubenpistol durch eine unverhältnissmässig kleine Menge Schiessbaumwolle zersprengt. Diese war mit der Scheere so fein geschnitten, dass sie pulverisirt erschien. In diesem Zustande ist sie zur Analyse sehr gut anwendbar. Der Schuss war fast klanglos, so dass es schien, das Pistol hätte versagt; es war jedoch im untern Lauf in mehrere Stücke zersprengt, die Kugel lag dicht davor.

Diese Unannehmlichkeiten, zu denen die Unbequemlichkeit des bedeutenden Volumens, der grossen Hygroskopie und des noch immer hohen Preises kommen, werden der allgemeinen Einführung des Pyroxylins wahrscheinlich stets im Wege stehen.

Zum Sprengen von Felsen ist es von dem Berichterstatter gleichfalls schon vor längerer Zeit mit dem besten Erfolge angewendet; doch ist der Preis hier besonders im Wege, wobei auch die Methode der Besetzung, die gewöhnlich angewendet wird, nicht ohne Gefahr ist. In Würtemberg wurden die Arbeiter bei einem Steinbruch schrecklich verstümmelt, indem sie das Sprengloch mit weichem Thon und Steinen besetzten. Ob in Bergwerken die Entwickelung des Kohlenoxydgases, des Cyans, der salpetrigen Säure u. s. w. den Arbeitern schädlich sein würde und beschwerlicher als der Pulverdampf, wie Manche fürchten, muss durch Erfahrung ermittelt werden. In Kasematten musste die Mannschaft, welche die Geschütze bediente, wegen starken Thränens der Augen bald abtreten.

Die Zusammensetzung der Schiessbaumwolle und ihr Verhalten gegen verschiedene Stoffe ist, seit dem Schluss des letzten Berichts, studirt worden namentlich von Schmidt und Hecker (d. Journ. XL, 257), van Kerckhoff und Reuter (ebend. 262), van Kerckhoff (ebend. 284), Walter Crum (Bd. XLI, 201), Rob. Parrett (ebend. 208). Ausführlichere Abhandlungen lieferten Kayser und Hartig, mehrerer anderer, unbedeutender nicht zu gedenken. Kayser (Das Schiesspulver und die Schiessbaumwolle. Eine Parallele. Berlin 1847) kommt, nachdem er Geschichte, Darstellung und Eigenschaften beider Materialien ausführlich entwickelt, zu dem Resultat, dass das Schiesspulver *nicht* ersetzt sei durch die Schiessbaumwolle. Eigene Versuche sind kaum hervorzuheben.

Die Meinung, welche im Polyt. Centrbl. (Bd. I, 1533) ge-

Digitized by Google

äussert wird, dass in dem Geburtslande der Schiessbaumwolle die Verwerfung derselben *vorschnell* erfolgt sei und dass nur noch in Frankreich und England Versuche über ihre Brauchbarkeit im grossen Maassstabe angestellt werden, ist wohl vielleicht etwas vorschnell. Die Mainzer Commission, so wie die in Berlin versammelte, stellte noch unlängst Versuche an, welche, wie wir hören, auch fortgesetzt werden, um zu einem definitiven Resultat zu gelangen, ob und zu welchem Zwecke das Präparat zu brauchen sei.

Die Zusammensetzung der Schiessbaumwolle ist variirend angegeben worden, was nicht sowohl begründet ist in Fehlern der Analyse, als in der leichten Zersetzbarkeit des Products, namentlich beim Trocknen in der Wärme, welche auch die Ursache der zuweilen eintretenden Explosion ist, obgleich die Temperatur noch nicht einmal 100° erreicht hatte. Vergl. Reuter und van Kerckhoff a. a. O. 876.

Jean fand die Zersetzungsproducte der Schiessbaumwolle von einer und derselben Bereitung immer dieselben, nicht aber, wenn bei der Darstellung auch nur ein wenig abweichendes Verfahren angewendet war. *(C. r. XXIV, 1053.)*

Bei früher ausgeführten Analysen fand ich, dass

3,556 Grm. getrockneter, aber nicht gereinigter Baumwolle, mit einem Gemisch von 3 Theilen englischer Schwefelsäure und 2 Th. rauchender Salpetersäure behandelt, 6,150 Grm. Schiessbaumwolle lieferten, welche so lange im Vacuum getrocknet war, dass sie nicht mehr an Gewicht verlor. Diess sind auf 100 Theile Baumwolle 174 Theile Schiessbaumwolle.

Von dieser Schiessbaumwolle, welche in Staub zerschnitten ward und im trocknen Luftstrom tagelang getrocknet war, gaben 0,8207 Grm. bei der Verbrennung 0,200 Grm. Wasser und 0,854 Grm. Kohlensäure, oder

28,32% C und 2,70% H.

0,564 Grm. derselben Substanz gaben 59 Cb. C. feuchtes Stickgas bei 9,4° C. und 744 Mm. = 55,2 Cb. C. N oder 12,64% N.

Eine andere Bereitung gab, bei anscheinend gleicher Behandlung, eine Schiessbaumwolle, welche von

1,079 Grm. Substanz 0,994 Grm. Kohlensäure und 0,276 Grm. Wasser gab, oder

25,12% C und 2,78% H.

Digitized by Google

Die Menge der Asche, welche der der angewendeten Baumwolle mehr gleich ist, wurde hierbei vernachlässigt.

Diese Zusammensetzung fällt mit den meisten zusammen, welche von andern Chemikern gefunden worden sind.

Offenbar ist die Ursache der Verschiedenheit die mehr oder minder vollständige Umwandlung der Baumwolle selbst. Man kann den Grad der Umwandlung leicht durch die Löslichkeit in dem essigsauren Aether oder Methyloxyd erkennen. Diese Eigenschaft, von mehreren Chemikern beobachtet, von anderen bestritten (die nämlich ein sehr unreines Präparat, oder ein zersetztes untersucht haben), ist von Richier noch einmal erörtert worden. *(C. r. XXIV, 392.)*

Flores Domente und Ménard *(Compt. rend. XXIV, 390)* fanden die feingeschnittene Schiessbaumwolle nach Monate langer Digestion in rectificirtem Aether ungelöst. In alkoholischem Aether löste sie sich schnell, doch nicht völlig. Die gelöste Substanz bestand aus

C	28,4	28,6
H	3,7	3,2
N	11,7	11,4,

woraus sie die Formel

$$C_{12}H_8O_8+2NO_5$$

entwickeln, die, nach ihnen, identisch mit der Zusammensetzung des Xyloïdins sein soll.

Die unlösliche Masse gab ihnen die Formel

$$C_{12}H_9O_9+3NO_5.$$

Addirt man beide Formeln zusammen, so erhält man Pelouze's Zusammensetzung des Pyroxylins:

$$C_{24}H_{17}O_{17}+5NO_5 \text{ (d. Journ. XL, 415).}$$

Richier fand die Schiessbaumwolle nur ganz auflöslich, wenn die dazu verwendete Baumwolle vorher vollständig durch auf einander folgende Behandlung mit Säuren, verdünnten Alkalien, Alkohol und Aether gereinigt worden war. Der zur Lösung benutzte Essigäther muss auch ganz rein sein.

Die Auflösung ist durchsichtig und lässt sich leicht filtriren. Auf dem Filter bleibt nichts zurück. Nach mehreren Tagen lässt die klare, filtrirte Lösung noch nichts niederfallen.

Hartig, welcher diese Beobachtung ebenfalls unabhängig gemacht hat, fand, dass das Pyroxylin in Essigäther zu einer

Digitized by Google

steifen Gallerte aufquillt, welche, auf Glas gestrichen, einen schneeweissen Rückstand hinterlässt. Dieser, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen, stellt in chemischer Beziehung das unveränderte Pyroxylin dar. Wird die Gallerte in Alkohol, selbst verdünnten, gebracht, so zieht dieser den Aether aus und hinterlässt die Substanz als einen Schwamm, der getrocknet ein weisses Pulver liefert, von dessen Anwendung Hartig sich viel Nutzen verspricht.

Zur Unterscheidung der Baumwollenfaser von der mittelst der Einwirkung der Säuren umgewandelten kann man sich des Mikroskopes bedienen.

Kindt in Bremen hat hierüber eine Mittheilung gemacht, durch welche ein noch nicht sehr allgemein angewendetes Untersuchungsmittel auch für diesen Gegenstand empfohlen wird. (Poggend. Ann. Bd. LXX, S. 167.)

Es ist diess nämlich die Anwendung des polarisirten Lichts bei mikroskopischen Untersuchungen. Dieses bietet nicht selten die wesentlichsten Vortheile dar, welche z. B. namentlich bei dem Studium organischer Elementartheile hervortreten *).

Kindt machte die Beobachtung, indem er ein Nicol'sches Prisma unter dem Objectivtisch und eins über dem achromatischen Ocular anbrachte, dass die mit Salpeterschwefelsäure behandelte Stärke, welche bei gewöhnlichem Lichte nicht mehr die concentrischen Ringe in den Körnchen erkennen liess, im polarisirten Lichte, wenn die Prismen rechtwinklig auf einander gedreht waren, in jedem Körnchen ein dunkeles Kreuz erkennen liess, ohne dass die Linien desselben durch Ringe mit einander verbunden wären.

Betrachtet man die rohe Baumwolle unter dem Mikroskop mit polarisirtem Lichte, so erscheinen die Fäden bei dunkelstem Lichte hell, mit dem schönsten Farbenspiel, während die Fäden der Schiessbaumwolle nur sehr wenig hell werden, keine oder sehr schwache Farben zeigen.

Auch auf chemischem Wege lassen sich beide unterscheiden; wenn man beide mit Jod, in Jodkalium und Wasser gelöst,

*) Vergl. V. v. Erlach, Mikroskopische Beobachtungen über organische Elementartheile bei polarisirtem Lichte. Müller's Archiv für Phys. u. Anatomie, 1847, S. 313.

Digitized by Google

befeuchtet und nach einiger Zeit verdünnte Schwefelsäure darauf bringt (1 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Wasser), so wird die Cellulose (rohe Baumwolle) blau, die Schiessbaumwolle aber gelb; doch bemerkt man auch bei dem besten Präparat immer noch einige blaugewordene Fäden. Sie scheinen der Einwirkung der Säuren entgangen zu sein.

Hartig*) schliesst aus seinen Beobachtungen, dass der Bau der rohen Baumwolle in Nichts verschieden sei von dem des explosiven Präparats. Hartig fand, dass die durch nicht völlig concentrirte Salpetersäure zum Aufquellen gebrachte Baumwollenfaser sich ganz nahe so verhalte unter dem Mikroskop wie explodirende Wolle, welche man mit Alkohol reichlich befeuchtet und dann einen Tropfen Essigsäure hinzusetzt. Die durch den Alkohol geminderte expandirende Wirkung des Essigäthers veranlasst dieselben räumlichen Veränderungen der *präparirten* Faser und *liefert genau dieselben mikroskopischen Ansichten*, welche man erhält, wenn man gewöhnliche rohe Baumwollenfaser mit wässriger Salpeter- oder Schwefelsäure behandelt. A. a. O. 9.

W. Crum hat durch einen recht sinnreichen Versuch gezeigt, dass die Schiessbaumwolle Salpetersäure als solche enthalte **); Hartig hat diess, wenigstens qualitativ, dadurch nachgewiesen, dass er Schiessbaumwolle mit fettem Oele, Harze, Campher, Wachs zusammen erhitzte, wobei sie nicht detonirt, sondern sich unter Entwickelung salpetrigsaurer Dämpfe zu einer dunkelbraunen Substanz auflöst. — Zerstört wird die explodirende Kraft der Verbindung, wenn sie einige Minuten mit Schwefelammonium gekocht wird. Pettenkofer. Marx.

Hartig, welcher einen eignen, etwas rohen Kraftmesser für die Triebkraft der Schiessbaumwolle und anderer explodirender Stoffe sich construirt hatte, fand, dass die Kraft der Baumwolle ausserordentlich geschwächt war, wenn zur Darstellung des Pyroxylins

---

*) Untersuchungen über den Bestand und die Wirkungen der explosiven Baumwolle mit besonderer Berücksichtigung des mikroskopisch Nachweisbaren, vor, während und nach der Explosion. Von Dr. Th. Hartig, Herz. Braunschw. Forstrath und Prof. Nebst einem Anhange von Hofr. Prof. Dr. C. Marx. Braunschw. 1847.

**) Dieses Journal, Bd. XLI, S. 201.

Digitized by Google

alte, gebrauchte Baumwollenzeuge verwendet wurden, wie denn auch Leinenzeuge, Zwirn namentlich, benutzt wurden.

Marx fand, dass die Entzündung der Schiessbaumwolle durch einen starken elektrischen Batteriefunken nur schwierig gelinge, fast so schwer wie die des Schiesspulvers. Im metallenen Compressionsfeuerzeug entzündet, zerschmetterte eine kleine Menge des Präparats das starke Messingrohr. Die Temperatur, bei welcher das Pyroxylin sich mit Explosion zersetzte, lag bei etwa 130—150° R. Bei andern Versuchen zersetzte es sich viel früher, eine Erscheinung, die sich aus der Erfahrung von van Kerckhoff hinreichend erklärt.

Im früheren Berichte ist angeführt worden, dass die Untersuchungen über die Einwirkung eines Gemisches der Salpeter- und Schwefelsäure auf Zucker, Mannit, Glycerin und andere Stoffe zu der Entdeckung merkwürdiger Verbindungen geführt habe.

Flores Domente und Ménard haben bei dem Studium über das Pyroxylin den Zucker, Traubenzucker, Milchzucker und Mannit der Einwirkung rauchender Salpetersäure ausgesetzt und dabei detonirende Verbindungen erhalten. Sie erhielten weisse Massen von mehr oder weniger gallertartiger Beschaffenheit, sehr löslich in Alkohol und Aether, von ganz besonderer Bitterkeit. Dextrin und Gummi geben, dem Ansehen nach, Substanzen, welche dem Xyloïdin sehr ähnlich sind. Alle diese Substanzen werden aus ihrer salpetersauren Auflösung nicht durch Wasser, wohl aber durch Schwefelsäure gefällt. Nur eine einzige Verbindung konnte krystallisirt erhalten werden, der salpetersaure Mannit. Dieser gab bei der Analyse:

C	17,3	17,1
H	1,8	1,9
N	17,5	17,0.

Diess giebt die Formel $C_{12} H_7 O_7 + 5 NO_5$; diese giebt:

C_{12}	900,0	17,78
H_7	87,5	1,73
N_5	875,0	17,28
O_{32}	3200,0	63,21
	5062,5	100,00.

Die Zusammensetzung des Mannits ist durch diese Formel ganz zerstört.

Digitized by Google

Sobrero hat die Eigenschaften des salpetersauren Mannits genauer beschrieben und bemerkte seine stark detonirende Kraft, wenn er mit dem Hammer geschlagen wird. *(C. r. XXV, 122.)*

Pelouze suchte schon früher das Pyroxylin zum Zündmittel bei den Percussionsschlössern anwenden zu können (d. Journ. XL, 208), indessen ist die Wirkung weder sicher noch energisch genug.

Sobrero fand, der detonirende Mannit besitze die Eigenschaft, unter dem Schlage des Hammers eben so stark zu detoniren wie das Knallquecksilber und erzeuge so viel Wärme dabei, um das Pulver in der Flinte zu entzünden. Er stellte sich kleine Kapseln dar, welche er mit ein wenig salpetersaurem Mannit füllte, welcher aus Alkohol krystallisirt war; sie entzündeten das Gewehr eben so gut wie das Knallquecksilber. Ohne Zweifel hat der salpetersaure Mannit wesentliche Vorzüge vor dem Knallquecksilber.

1) Er wird immer viel wohlfeiler sein als dieses, und

2) bei seiner Fabrication sind die Arbeiter durchaus nicht den Gefahren ausgesetzt wie bei den gewöhnlichen Zündhütchen.

Bei der Bereitung des Mannits bleibt nach seiner Krystallisation eine nicht krystallisirbare Mutterlauge zurück, welche noch Mannit enthält und als Arzneimittel noch angewendet werden kann; der Preis der Manna ist nicht sehr hoch und der krystallisirte Mannit liefert auf 100 Th. 225 Th. des salpetersauren. Somit kann der Preis des neuen Products nicht hoch werden.

Bei der Fabrication sind keine Gefahren für die Arbeiter. Es entwickeln sich bei der Bereitung nur wenig salpetersaure Dämpfe; der salpetersaure Mannit detonirt nur bei heftigem Schlag zwischen harten Körpern; eine langsam darauf einwirkende Hitze lässt ihn schmelzen, zersetzt ihn darauf ohne Detonation. Auf etwas Papier gelegt und dann auf eine glühende Kohle gebracht, schmilzt die Verbindung ohne Explosion; diese tritt selbst nicht ein, wenn das Papier verbrennt.

Unter dem Hammer zersetzt sich der salpetersaure Mannit, ohne einen Rückstand zu hinterlassen und ohne salpetrige Dämpfe zu erzeugen. Er scheint sich vollständig in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff zu zerlegen. Er lässt sich beliebig lange aufbewahren, ohne sich zu zerlegen.

Digitized by Google

Ist die Zusammensetzung, welche Domente und Ménard angegeben haben, richtig, so können die Zersetzungsproducte natürlich nicht allein Kohlensäure und Wasser sein.

$$C_{12} H_7 O_7 + N_5 O_{25}$$

enthalten hierzu 1 Aeq. Sauerstoff zu viel, welches ohne Zweifel salpetrige Säure erzeugen und wahrscheinlich nicht allein diese bilden wird.

Demnach möchte diese Verbindung viel Aufmerksamkeit verdienen; wir stehen im Begriff, uns einer Reihe von Versuchen zu unterziehen, in wieweit die Hoffnungen, welche man an den salpetersauren Mannit geknüpft, sich vielleicht erfüllen könnten.

***Darstellung des reinen Mannits, von Ruspini in Bergamo*).**

Man löst Manna (am besten eine geringe Sorte) in ihrem halben Gewicht Regenwasser, klärt mit Eiweiss, colirt siedend durch einen dichten wollenen Spitzbeutel. Die Masse erstarrt krystallinisch, welche, mit Spatel und Händen zum Brei verarbeitet, auf einen leinenen Spitzbeutel abtropft und ausgepresst wird. Die braune Mutterlauge liefert eine Menge Mannit beim Eindampfen. Der braune Mannit enthält noch viel Mutterlauge und wird mit kaltem Regenwasser angerührt zum dicken Brei, auf einen Spitzbeutel gebracht und abgepresst, in 6—7fachem heissem Wasser gelöst, mit Thierkohle behandelt und filtrirt. Die Lösung giebt beim Eindampfen grosse Krystallisationen von farblosem Mannit.

XXVII.

Die eigenthümlichen Bestandtheile der Anacardiumfrüchte.

Städeler fand (Ann. d. Phys. u. Chemie LXIII, 137) in dem *Pericarpium* der Früchte des *Anacardium occidentale* eine

*) Aus den Annalen der Chemie u. Pharmacie, Bd. LXV, 203, entlehnt aus *Manuele eclettico dei rimedj nuovi. Bergamo 1846, p. 191.*

Digitized by Google

fette Säure, die *Anacardsäure,* und einen die Haut röthenden Stoff, das *Cardol.* Um beide zu trennen, löst man das mit Aether aus den Fruchthüllen ausgezogene und mit Wasser gewaschene Gemenge beider in der 15—20fachen Menge Alkohol und digerirt die Lösung mit frischgefälltem Bleioxydhydrat, wodurch die Säure und ein saures Zersetzungsproduct des Cardols aufgenommen wird, während Cardol in Lösung bleibt. Die Anacardsäure wird durch Behandeln des Bleiniederschlags mit Schwefelammonium getrennt, indem man das anacardsaure Ammoniak durch Schwefelsäure zersetzt; die Säure wird durch abermaliges Fällen mit Bleioxyd und Behandeln des Niederschlags mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff gereinigt. Sie bildet eine weisse krystallinische Masse, die bei 26° C. schmilzt; sie ist geruchlos, von schwach aromatischem, später brennendem Geschmacke; aber sie bringt keine Blasen auf der Haut hervor. Ueber 200° erhitzt, bildet sie ein leichtflüssiges, öliges Product; sie ist schwerer als Wasser, zerfliesst bei längerer Berührung mit der Luft und entwickelt einen ranzigen Geruch. Aether und Alkohol lösen sie auf, beide Lösungen röthen stark das Lakmuspapier. Die Formel der wasserfreien Säure ist: $C_{44} H_{30} O_5$, die der krystallisirten Säure: $C_{44} H_{30} O_5 + 2 HO$.

Sie bildet mit Basen theils krystallinische, theils amorphe Verbindungen in bestimmten Verhältnissen, die neutralen Salze enthalten 2 At. Basis, häufig vertritt 1 At. Wasser 1 At. Basis. Das *Kalisalz* ($\dot{K}_2 C_{44} H_{30} O_5 + \dot{H}_2 C_{44} H_{30} O_5$) wird erhalten, indem man durch eine Lösung der Anacardsäure in Kali einen Kohlensäurestrom leitet, wobei sich kohlensaures Kali bildet und das saure Salz in weissen Flocken abgeschieden wird. Das *Ammoniaksalz,* durch Auflösen der Säure in Ammoniak erhalten, bildet eine seifenartige, nicht krystallinische Masse. Das *Kalksalz* entsteht, indem man eine weingeistige Lösung der Anacardsäure mit einer weingeistigen Lösung von Chlorcalcium zusammenbringt und Ammoniak zusetzt; die Formel des bei 60° getrockneten Salzes ist $\dot{C}a C_{44} H_{30} O_5 + 2 \dot{H}$. Das *Barytsalz* ($\dot{B}a_2 C_{44} H_{30} O_5$), durch doppelte Zersetzung des Chlorbaryums mit anacardsaurem Ammoniak dargestellt, bildet einen beim Trocknen sich bräunenden Niederschlag. Das *Eisenoxydsalz*; wird

Digitized by Google

eine weingeistige Lösung der Säure mit einer weingeistigen Lösung von Eisenchlorid gemischt und Ammoniak zugesetzt, so bildet sich ein dunkelbrauner, harziger Absatz, der unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether und nach dem Trocknen zerreiblich ist. Die Resultate der Analyse entsprechen der Formel: $\ddot{F}e\,\dot{H}$, $C_{40}\,H_{33}\,O_5 + 2\,\dot{H}$. Das *Eisenoxydulsalz* bildet einen weissen, an der Luft dunkler werdenden, das *Kobaltoxydulsalz* einen flockigen, violetten und das *Nickeloxydulsalz* einen weissen Niederschlag. Das *Bleioxydsalz* ($C_{44}\,H_{30}\,O_5 + \dot{P}b_2$), durch Fällen einer siedenden Lösung mit neutralem essigsaurem Bleioxyd erhalten, bildet einen weissen, schweren, körnigen Niederschlag. Das *Bleioxydsalz mit essigsaurem Bleioxyd* ($\dot{P}b\,\bar{A} + \dot{P}b$, $C_{44}\,H_{30}\,O_5 + \dot{H}$), aus dem Gemisch der Anacardsäure mit dem Cardol durch eine weingeistige Lösung des neutralen essigsauren Bleioxyds erhalten, krystallisirt in cholesterinähnlichen Blättchen. Das *Silberoxydsalz* ($\dot{A}g + HO + C_{44}\,H_{30}\,O_5$), durch Vermischen einer concentrirten Lösung der Säure mit einer neutralen Silberlösung erhalten, bildet einen weissen, schweren, amorphen Niederschlag. — Concentrirte Schwefelsäure löst die Anacardsäure leicht und in grosser Menge mit blutrother Farbe, durch Wasser lässt sich die Anacardsäure unverändert abscheiden; Salpetersäure von 1,3 verwandelt die Anacardsäure beim Erhitzen in eine schwammige, hellgelbe Masse, welche im Sieden sich löst. Der Rückstand erstarrt zu einem Krystallbrei; bei stärkerem Erhitzen sublimiren ölige, beim Erkalten krystallisirende Tropfen, die der Verf. für Korksäure hielt. *Cardol*; die unreine Lösung desselben wird mit kleinen Mengen von Bleioxydhydrat vermischt, wodurch die Unreinigkeiten abgeschieden werden, während in der filtrirten Lösung Cardol bleibt. Dasselbe wird durch eine Verbindung mit halbbasisch-essigsaurem Bleioxyd und Zersetzen derselben durch Schwefelsäure gereinigt. Es ist ein gelbes, öliges Liquidum, obgleich die farblose Flüssigkeit, die man bei der Reinigung mit halbbasisch-essigsaurem Bleioxyd erhält, zu beweisen scheint, dass es in reinem Zustande völlig farblos ist; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; spec. Gew. = 0,978 bei 23° C.; die Resultate der Analyse entsprechen der Formel: $C_{42}\,H_{31}\,O_4$. Das Cardol lässt sich mit Bleioxyd und essigsaurem

Digitized by Google

Bleioxyd verbinden. Concentrirte Schwefelsäure löst das Cardol leicht und mit rother Farbe auf. Salpetersäure wirkt, je nach der Concentration und Temperatur, verschieden auf das Cardol ein; durch mässig concentrirte Säure verwandelt es sich in einen dickflüssigen, cochenillerothen Körper; durch stärkere Säure bildet sich eine ziegelrothe Masse, die zuletzt in ein zinnoberrothes Pulver übergeht; mit mässig concentrirter Kalilauge übergossen, verwandelt sich das Cardol in eine gelbliche, zähe Masse, die sich mit der Zeit löst; die Lösung färbt sich bei Luftzutritt blutroth und giebt mit den meisten Erd- und Metallsalzen rothe oder violette Niederschläge; der Verf. nimmt an, dass sich das Cardol unter dem Einflusse der Alkalien mit eben so viel Sauerstoff verbindet, als es schon besass. — Hinsichtlich der Wirkung des Cardols auf die Haut stellte der Verf. Versuche an. Es wurde Löschpapier mit Cardol getränkt und auf die Brust gelegt; nach einigen Minuten stellte sich ein lebhaftes Brennen ein und obgleich die Haut alsbald gereinigt wurde, so bildete sich doch ein weisser Fleck und nach 6—8 Stunden eine Blase. Die Heilung ging langsam vor sich, ohne unangenehme Nachwirkungen. Cantharidin zeigte eine verschiedene Wirkung, die dadurch erzeugte Blase wurde grösser wie die von Cardol, ihr Inhalt bestand aus wasserhellem Serum, während die von Cardol erzeugten Blasen mit einer weisslichen, etwas eiterartigen Flüssigkeit angefüllt waren; ausserdem heilte die durch Cantharidin erzeugte Wunde sogleich, sobald die Blase entleert worden war, während die Nachwirkung bei Cardol stets deutlich hervortrat. Zur Anwendung für medicinische Zwecke ist die vollkommene Reinheit des Cardols durchaus unnöthig; die Anacardiumfrüchte brauchen nur, nachdem sie von den Kernen befreit sind, zerquetscht, mit Alkohol ausgezogen und der Auszug mit frischgefälltem Bleioxydhydrat digerirt zu werden, bis keine Reaction auf Lakmus mehr wahrgenommen wird. Von der filtrirten Flüssigkeit wird dann der Alkohol grösstentheils abdestillirt und der Rückstand in einem schmalen Cylinder mit warmem Wasser vermischt, worauf sich das Cardol als ölige Schicht ausscheidet, welche leicht mit einer Pipette in ein andres Gefäss übergeführt werden kann. Man erhält auf diese Weise ein Arzneimittel, welches bei einem verhältnissmässig billigen Preise in der Schnelligkeit der Wirkung dem theuren Cantharidin durchaus nicht nachsteht und ausserdem den Vortheil einer länger dauernden Einwirkung hat.

Digitized by Google

XXVIII.

Ueber den Einfluss der Temperatur auf das specifische Gewicht der Niobsäure.

Von

H. Rose.

(Aus den Ber. der Berl. Academie.)

Wenn die Niobsäure aus dem Chloride des Niobiums durch Behandlung mit Wasser erzeugt wird, so kann sie dadurch sowohl im nicht krystallinischen als auch im krystallisirten Zustand erhalten werden.

Wird das Chlorid unmittelbar nach seiner Bereitung mit Wasser übergossen und die entstandene Niobsäure von der Chlorwasserstoffsäure, in welcher sie nicht löslich ist, ausgewaschen, so zeigt sie sich bei der Besichtigung mit dem Mikroskope als völlig unkrystallinisch. Sie hat nach dem Glühen über der Spirituslampe, wodurch sie sich nicht verändert, das spec. Gewicht von 5,258, als Mittel von zwei Versuchen.

Wird hingegen das Chlorid mehrere Tage der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so zerfliesst es nicht, sondern stösst nur Dämpfe von Chlorwasserstoffgas aus. Wird es darauf mit Wasser behandelt, so nimmt diess ohne Temperaturerhöhung etwas Chlorwasserstoffsäure auf; der grösste Theil derselben hat sich schon vorher verflüchtigt. Mit dem Mikroskope untersucht, zeigt sich die ausgewaschene Niobsäure als aus lauter Krystallen bestehend. Nach dem schwachen Glühen über der Spirituslampe zeigt die Säure ein spec. Gewicht von 4,664.

Wird die Niobsäure, sie mag von krystallinischer oder amorpher Beschaffenheit sein, der höchsten Temperatur ausgesetzt, welche in einem Platintiegel gegeben werden kann, ohne dass er mit dem Thontiegel, in welchen man ihn setzt, stark zusammensintert, wird sie nämlich der stärksten Hitze eines Porcellanofens ausgesetzt, so schmilzt die Säure gewöhnlich nicht, sondern sintert nur zu einer Masse zusammen, welche beim Drücken zu einem groben sandartigen Pulver zerfällt, das unter dem Mikroskop als aus lauter Krystallen bestehend erscheint. Das spec. Gewicht dieser geglühten Säure ist nach mehreren sehr übereinstimmenden Versuchen 4,602.

Diese krystallinische Säure, welche dem Feuer des Porcellan-

Digitized by Google

ofens ausgesetzt gewesen ist, ist also um etwas leichter als die aus dem Chlorid erhaltene krystallinische Säure, deren spec. Gewicht 4,664 ist. Dessenungeachtet halte ich den Dichtigkeitszustand der nach beiden Methoden erhaltenen Säuren für gleich und schreibe das etwas höhere spec. Gewicht der aus dem Chlorid dargestellten Säure einer Einmengung von einer gewissen Menge amorpher Säure zu.

Im amorphen Zustand ist also die Säure bedeutend dichter als im krystallinischen. Die Dichtigkeiten verhalten sich wie 1 : 0,875. Die amorphe Säure ist also um ein Achtel ihrer eignen Dichtigkeit dichter als die krystallinische. Es ist diese Thatsache ganz der gewöhnlichen Ansicht entgegen, dass ein Körper im amorphen Zustand eine geringere Dichtigkeit als im krystallinischen hat.

Es scheint bei der Niobsäure noch ein dritter Dichtigkeitszustand zu existiren, in welchem sie ein noch leichteres spec. Gewicht hat als die krystallinische Säure. In diesem erscheint sie, wenn die aus dem Chlorid dargestellte Säure einem anhaltenden Kohlenfeuer ausgesetzt wird. Sie zeigte dann in zwei Versuchen das spec. Gewicht von 4,5614 und 4,581. Unter dem Mikroskop zeigte sich diese Säure krystallinisch. Ob diess Afterkrystalle sind, oder eigenthümliche, ist nicht zu entscheiden.

XXIX.

Notizen.

1. ***Kältemischung.*** Jourdan (Apotheker zu ***Sainte-Marie-du-Mont, Manche***) findet, dass ein Gemenge von 1 Theil käuflicher Chlorwasserstoffsäure und 1 Theil feingepulverten schwefelsauren Zinkoxyds die Temperatur von + 10° C. auf — 7° C. erniedrigt. ***(Journ. de Chim. méd. 1848, I, 65.)***

2. ***Zinnchlorür als Antichlor.*** Als Mittel, um den in dem gebleichten Zeuge zurückbleibenden Chlorkalk zu zerstören, hat man schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze angewendet. Da sich diese an der Luft oxydiren und dadurch ihre Wirksamkeit verlieren, so schlagen Bobierre und Moride das Zinnchlorür vor, welches nach Cottereau ein sehr gutes chlorometrisches Mittel ist. Das Salz ist zwar theurer, doch von sehr

Digitized by Google

grosser Wirksamkeit, da ½ Loth 1 Litre Chlor absorbirt. Die mit Salzsäure versetzte Lösung des Salzes hält sich gut und giebt, was bei der Papierfabrication von Wichtigkeit ist, mit dem Chlorkalk ein weisses, feinvertheiltes Pulver, welches die Güte des Papiers nicht beeinträchtigt. *(Compt. rend. XXV, 592.)*

3. *Nickelhaltiges Kupfer.* Zu Wille's Abhandlung (d. Journ. XLII, 189) bemerkt die Red. des Polyt. Centrbl. 1848, 4, 269: auf der sächsischen Saigerhütte zu Grünthal werden schon seit längern Jahren namhafte Quantitäten von Nickel als Nebenproduct bei den Kupfer-Raffinirprocessen gewonnen.

4. *Arsenikflecken.* Zur Unterscheidung der Arsenikflecken von denen des Antimons kann man anwenden:

1) Die Einwirkung der Wärme, durch welche das Arsenik mit Knoblauchgeruch verflüchtigt wird, was bei den Antimonflecken nicht der Fall ist.

2) Die Einwirkung des chlorigsauren Natrons, welches die Arsenikflecken löst, die des Antimons nicht verändert.

3) Die Einwirkung der Salpetersäure in der Kälte und die Prüfung der zur Trockne eingedampften Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd oder mit Schwefelwasserstoff.

4) Die Einwirkung des Jods, welches die Arsenikflecken verschwinden lässt, die durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff mit der gelben Farbe des Schwefelarseniks wiedererscheinen.

5) Die Einwirkung des Schwefelammoniums, welches die Antimonflecken verschwinden lässt und zuweilen metallische Flittern von Arsenik ablöst.

6) Endlich die Einwirkung des Chlors, durch welches die Arsenikflecken verschwinden, die mit Schwefelwasserstoff mit gelber Farbe wiedererscheinen.

Cottereau wendet ein neues Mittel an, welches darin besteht, auf die fraglichen Flecken Phosphordämpfe einwirken zu lassen. Die Flecken werden auf das Innere eines kleinen Porcellanschälchens angebracht, welches umgekehrt auf ein Uhrglas gelegt wird, in welchem sich einige Stücke Phosphor befinden. Die Arsenikflecken verschwinden nach einigen Stunden, die Antimonflecken noch nicht nach 14 Tagen. Wenn sie endlich verschwunden sind, so lässt man Schwefelwasserstoffgas darauf einwirken; die Arsenikflecken werden gelb, die Antimonflecken orange. *(Journ. de Chim. méd. 1846, 330.)*

Digitized by Google

XXX.

Ueber den Döglingthran.

Vom

Prof. **E. A. Scharling** in Copenhagen.

(Vom Verfasser mitgetheilt aus Trier's *Archiv for Pharm. og teknisk Chemie, 1.*)

Schon bei einer frühern Gelegenheit habe ich aufmerksam gemacht auf eine Art von Thran, welcher den Namen „Döglingthran" führt. Auf die Aufforderung der Direction für den grönländischen Handel unternahm ich vor einigen Jahren einige technische Versuche über diese Art von Thran, wovon eine kleine Portion nach Copenhagen geschickt war. Diese vorläufigen Arbeiten brachten mich auf den Gedanken einer vollständigern chemischen Untersuchung dieses Handelsartikels, welcher eine recht interessante wissenschaftliche Ausbeute zu versprechen scheint, und es ist der Anfang dieser Arbeit, welche ich mir nun mitzutheilen erlaube. Es muss indessen bemerkt werden, dass ich wohl kaum einen durchaus chemisch reinen Stoff zu diesen Versuchen gehabt habe.

Der Meinung des Zoologen Reinhardt zufolge wird der sogenannte Döglingthran von der *Balaena rostrata* des Chemnitz, dem Hyperodon der neuern Zoologen, von dem „Döglling" nach der Sprache der Färöer erhalten. Es ist eine Art von Delphin, der schon in dem 12. Jahrhundert unsern Vorfahren bekannt war; er wird aufgeführt in *Kongs-skugg-sio* (in der Ausgabe von Einesun S. 123) unter den isländischen Delphinen unter dem Namen „Andhral" und da wird Folgendes davon gesagt: „und sind diese Wallfische nicht essbar für Menschen, denn das Fett, welches aus ihnen geschmolzen wird, können weder Menschen, noch irgend ein anderes Thier, welches davon isst, (bei sich) verdauen, denn es rinnt überall

Digitized by Google

durch den Menschen und eben so durch Holz, ja selbst Horn wird es nicht halten, wenn es einige Zeit steht."

Auch Debes spricht von dem Thran dieses Delphins in seiner *Feröae*, Ausgabe 1673, S. 164: „Auch nicht das Speck ist essbar. Denn wenn sie davon essen, dann dringt es durch die Schweisslöcher, so dass ihre Kleider davon gelb werden und riechen. Denn der Thran ist so subtil, dass es sehr hartes und dichtes Holz sein soll, welches ihn halten kann."

Dass dieser Thran so leicht durch die gewöhnlichen Gefässe hindurch dringt, steht ohne allen Zweifel mit seiner geringen specifischen Schwere und grössern Flüssigkeit oder geringen Zähigkeit in Verbindung. Bei 8° C. fängt dieser Thran an trübe zu werden und man beobachtet die Bildung von festen Krystallen, wodurch es geschieht, dass das ganze Fluidum bei einigen Graden über 0° eine breiartige Masse bildet. Dieser Umstand liess vermuthen, dass diese Thranart viel Wallrath enthält.

Aus dem Folgenden wird man indess sehen, dass diese Vermuthung sich nicht bestätigt hat, aber wohl, dass diese Thranart ein besserer Brennstoff für Lampen ist als der gewöhnliche Thran oder das gewöhnliche Oel.

Die zuerst zugeschickte Probe war fast ohne Farbe, von einem widerlichen Geruch. Doch war dieser Geruch sowohl schwächer als auch leichter fortzuschaffen als der Geruch des gewöhnlichen Thrans.

Alle spätere Proben, die ich zu verschiedenen Zeiten erhalten habe, haben eine dunklere Farbe und einen unangenehmern Geruch gehabt. Ich schreibe diess den unreinen Gefässen zu, worin der Thran aufbewahrt worden ist.

Was besonders in technischer Hinsicht bei diesem Thran bemerkt zu werden verdient, ist, dass er mit einer weit hellern Flamme brennt als der gewöhnliche Thran, so dass die Stärke des Lichts zwischen zwei Argand'schen Lampen, von welchen die eine gewöhnlichen Thran und die andere Döglingthran enthielt, wie 1 zu 1,57 war. Als eine Folge der vollständigern Verbrennung bemerkt man auch viel weniger Qualm als von den gewöhnlichen. Bei der Vergleichung des Gewichtes des verbrauchten Thrans bei den oben genannten Versuchen zeigte

Digitized by Google

es sich, dass, während in zwei Stunden 770 Gran gewöhnlichen Thrans verbrannten, in derselben Zeit in einer ganz ähnlichen Lampe 674 Gran Döglingthran verbrannt waren. Es war also $\frac{1}{6}$ mehr gewöhnlicher Thran als Döglingthran nach Gewicht verbraucht worden; es ändert sich indessen das Verhältniss etwas, wenn die Thranmenge nach Maass bestimmt wird, weil der Döglingthran specifisch leichter ist. Da dieser Thran, so wie er von der grönländischen Compagnie geliefert wird, ferner sehr wenig Oelsüss enthält, so muss er als ein vorzügliches Beleuchtungsmaterial angesehen werden, dessen Werth noch dadurch erhöht wird, dass er sich leicht reinigen lässt und jede Verfälschung davon leicht entdeckt werden kann. Seine geringe specifische Schwere macht, dass man mit einem gewöhnlichen Alkoholometer gleich seine Reinheit prüfen kann. Bei 9° R. sinkt das sogenannte Spendrup'sche Alkoholometer in Döglingthran bis $12\frac{3}{4}$°, welches $74\frac{1}{2}$° Tr. oder einer specifischen Schwere von 0,8807 bei 9° R. entspricht.

In der Hoffnung, dass man verschiedene im Handel vorkommende Oelarten leichter unterscheiden könnte, wenn man ihre lichtbrechende Kraft bestimmte, als wenn man ihr specifisches Gewicht bestimmt, machten Hr. Cand. polyt. Holten und ich eine Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand und bedienten uns dabei des Steinheil'schen Biermessers. Da dieses Instrument sich indessen zu diesem Zwecke nicht hinlänglich brauchbar zeigte, so begnügten wir uns damit, folgende Reihe zum vorläufigen Vergleich aufzustellen. Wenn der geschlossene Behälter des Instruments mit Baumöl gegen 15° C. gefüllt war und Baumöl in der offenen Hälfte 0 zeigte, so zeigte:

Hanfsamenöl	+ 58
Oel von Hederich	+ 28
raffinirtes Oel von Hederich	+ 45
Oel von Sommerrapssamen	+ 27
raffinirtes Oel von Rübsamen	+ 27
Oel von Winterrapssamen	+ 31
Leberthran vom Dorsch	+ 58
Döglingthran	+ 28
Döglingthran, welcher Sauerstoff aufgenommen	+ 72
Elaïnsäure von einer Stearinlichtfabrik	— 47
Südseethran	+ 36,5

Digitized by Google

Seehundsthran				+ 44
Keporkakthran				+ 31
Robbenthran				+ 52
faröischer Thran				0
Leinöl				+ 86
4 Theile Hanfsamenöl	+ 1	Theil	Sommerrapsöl	+ 54
2 „ „	+ 1	„	„	+ 48,5
4 „ „	+ 1	„	Robbenthran	+ 58
2 „ „	+ 1	„	„	+ 57.

Die Brechungsfähigkeit der gemischten Oele stimmt so ziemlich mit dem berechneten Verhältniss; so für

4 Theile Hanfsamenöl	+ 1	Theil	Sommerrapsöl	bleibt		+ 52
2 „ „	+ 1	„	„	„		+ 48
4 „ „	+ 1	„	Robbenthran	„		+ 57
2 „ „	+ 1	„	„	„		+ 56.

Der Döglingthran verhielt sich also am ähnlichsten der Oelsäure oder einem von allem Oelsüss befreiten Fettstoff. Dieses veranlasste mich zu prüfen, wie Terpentinöl und Steinöl sich verhielten.

Diese Oelarten verhielten sich indessen ganz anders, als ich erwartet hatte; so zeigte Terpentinöl + 23
während Steinöl — 80 zeigte.
Das braune flüchtige Oel von Kautschuk zeigte — 45
das ganz farblose und sehr flüchtige Oel von Kautschuk (Kautschin ?) — 210.

Nach und nach, wie diese Flüssigkeit verdampfte, zeigten die zurückgebliebenen Reste — 175
— 143
— 90

und bildeten so einen stufenartigen Uebergang zu den Oelen, welche eine grössere Menge Sauerstoff enthalten. Dieses wird dadurch bestätigt, dass Döglingthran durch Aufnahme von Sauerstoff sich den gewöhnlichen Oelarten nähert, während Baumöl, welches 42 Jahre aufbewahrt worden ist, und das gewöhnlich im Handel vorkommende sich gleich verhielten.

Da wiederholte Versuche gezeigt haben, dass es bei der Trennung flüssiger und fester Fettarten nützlich ist, die ganze Masse erst stark frieren zu lassen, ehe man durch Filtriren den leicht schmelzbaren Fettstoff von dem festern zu trennen ver-

Digitized by Google

sucht, so wurden 1½ Pfund Döglingthran längere Zeit einer Kälte von — 8° C. ausgesetzt. Darauf wurde die Masse auf ein Filter gebracht, und schon bei — 1° C. ging etwas klares Oel durch. Durch wiederholtes Filtriren in einer stets wärmeren Temperatur und durch Auspressen durch Filtrirpapier erhielt man wenig über 1 Loth einer Fettmasse, welche bei 24° C. schmolz. Diese bestand aus mehrern Fettstoffen, unter andern auch aus wenig Wallrath.

Mit kaustischem Kali gekocht, erhielt man eine unklare Seife, die, mit Chlornatrium ausgesalzen und in Weingeist aufgelöst, bei der Abkühlung ein Salz gab, welches mit Aether geschüttelt, um jede Spur von Wallrath auszuscheiden, in Wasser aufgelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt wurde. Das weisse Silbersalz wurde ausgewaschen und im Dunkeln getrocknet, nahm aber doch eine braune Farbe an, da es beim Wägen u. s. w. nicht möglich war, ganz und gar alles Licht auszuschliessen. Dieses Silbersalz hinterliess 38,90 Silber oder 41,78 % Silberoxyd. Mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt, erhielt man von 0,137 Gran Salz 0,215 C̈ und 0,855 Gran Wasser. Dieses stimmt mit

Gefunden.		Atomenzahl.	Berechnet.
42,82 C	20 C	= 1500	43,01 C
6,93 H	19 H	= 237,5	6,82 H
41,78 Ag	1 Ag	= 1449	41,55 Ag
8,47 O	3 O	= 300	8,62 O.

Da die ganze Quantität von festen Fettstoffen im Döglingthran nur sehr gering ist und dieselbe noch dazu aus dem rohen Döglingthran erhalten war, so möchte es vielleicht der Fall sein, dass sie gar nicht zu den reinen Bestandtheilen des Döglingthrans gehört. Ich glaube daher nicht, dass man auf diese Masse weitere Rücksicht zu nehmen hat.

Aus den oben erwähnten Versuchen scheint es klar zu sein, dass man mit keinem Vortheil die geringe Menge von Wallrath ausscheiden würde, der entweder aufgelöst in dem reinen Döglingthran gehalten oder nur durch zufällige Umstände damit vermischt gefunden wird.

Um den Döglingthran so zu reinigen, dass der widerliche Geruch entfernt wird, kann man sich einer sehr dünnen Kalkmilch bedienen, womit der Thran zu wiederholten Malen geschüttelt, darnach ruhig hingestellt wird, damit der überflüssige

Digitized by Google

Kalk zugleich mit den gebildeten Kalksalzen und das Wasser Gelegenheit haben, sich zu senken, während der leichtere Thran nach Oben steigt. Selbst durch gewöhnliches Wasser und Stehen in der Sonne kann dieser Thran zum Theil gereinigt werden. Noch wirksamer ist es indessen, den Thran in kochendem wasserfreiem Alkohol aufzulösen; 1 Theil kochender Alkohol löst $\frac{1}{2}$ Theil Döglingthran auf. Bei 37° C. löst ein Theil Alkohol nur $\frac{1}{22}$ Theil Döglingthran auf. Der durch Abkühlung ausgeschiedene Thran wurde mit destillirtem Wasser geschüttelt, durch Kohlen filtrirt und darauf durch Chlorcalcium getrocknet. Der auf diese Weise behandelte Thran hatte bei 13° C. ein specifisches Gewicht von 0,873; bei 19° C. 0,8705 und bei 20° C. 0,868.

Da der rohe Döglingthran ebenfalls ein spec. Gewicht von 0,868 bei 20° C. hatte, so hat also die Reinigung in dieser Beziehung keine Aenderung hervorgebracht. Dagegen ist der so behandelte Thran fast ohne Geruch und giebt bei der trocknen Destillation nur eine sehr geringe Menge Acrylverbindungen. Seine Farbe ist indessen dunkler als die des rohen Thrans.

Weder eine merkbare Menge von Asche noch irgend eine Spur von Jod wurde in diesem Thran gefunden. Er zeigte sich als ein sehr schlechter Leiter für die Elektricität *).

Der Döglingthran nimmt Sauerstoff in bedeutender Menge auf; wird ein Strom von atmosphärischer Luft längere Zeit durch Döglingthran geleitet, dann nimmt er an specifischem Gewicht zu und wird mehr dickflüssig. Bei 22° C. war das specifische Gewicht von Döglingthran, der sechs Wochen den Sonnenstrahlen und der Einwirkung der Luft ausgesetzt war, 0,942.

In ein flaches Näpfchen gethan, bedeckt er sich nach kurzer Zeit mit einer dünnen zusammenhängenden Haut, die sich

*) Weder durch eine volta'sche Säule von 10 Plattenpaaren oder einen Kohlenapparat von 4 Elementen oder durch eine der grössten magneto-elektrischen Maschinen von Stöhrer vermochte ich die Nadel des Multiplicators in Bewegung zu setzen, wenn die geringste Lage von Döglingthran, Baumöl oder gewöhnlichem Thran zwischen die Leiter gebracht wurde.

Digitized by Google

leicht abnehmen lässt; später vergeht eine lange Zeit, ehe die ganze Masse austrocknet.

Wird der rohe Döglingthran einer Destillation unterworfen, dann erhält man zum Theil ähnliche Producte wie bei der Destillation anderer Fettstoffe, doch mit dem Unterschied, dass, während die meisten andern Fettstoffe bei ihrer Erhitzung zu der Bildung einer grossen Menge Acroleïn und Acrylsäure Anlass geben, dieses mit dem Döglingthran nicht der Fall ist. Freilich bemerkt man die Gegenwart dieser Stoffe in der destillirten Flüssigkeit, aber nur in geringer Menge, und nimmt man Döglingthran, welcher durch Alkohol gereinigt war, riecht man es so wenig, dass, nach meiner Annahme, die Bildung des Acroleïns durch fremde Stoffe, die dem reinen Thrane nicht angehören, geschieht. Wendet man eine rasche Erhitzung an, dann destillirt fast die ganze Quantität von Thran über und in der Vorlage findet man nur eine wasserhelle Flüssigkeit. Von 38 Gran blieben 0,6 Gran zurück. Dieser Rest bestand theils aus einer festen kohleähnlichen Masse, theils aus einer mit Theer Aehnlichkeit habenden Substanz.

Um die bei der Destillation entwickelten Luftarten zu untersuchen, wurden 5 Gran gereinigten Döglingthrans einer Destillation unterworfen. In 4 Minuten destillirten 4,08 Gran einer klaren Flüssigkeit über, welche nur sehr wenig nach Acroleïn roch. Die bei einer Destillation über Quecksilber aufgefangene Luftmischung betrug bei $12\frac{1}{2}^{0}$ C. und einem Barometerstande von 339,5‴, $42\frac{3}{4}$ Cubikcentimeter. Sie bestand aus $13{,}5\,\%$ Kohlensäure, $81\,\%$ Kohlenwasserstoffgas und $5{,}5\,\%$ atmosphärischer Luft.

Dass die Destillation bald leichter, bald schwieriger vor sich geht, hängt offenbar theils von der ungleichen Hitze, welche angewandt wird, theils von der ungleichen Quantität ab, welche erhitzt wird. Bei der Destillation von 500 Gran Döglingthran über Kohlenfeuer wurde nur ein farbloses Destillat von 440 Gran erhalten, wobei es jedoch bemerkt werden muss, dass die ersten Tropfen, ehe der Inhalt der Retorte in Kochen gerieth, dunkelfarbig waren. Der Rest in der Retorte war schon theerähnlich, als die genannte Quantität übergegangen war, und bei fortgesetzter Destillation erhielt man dunkelfarbige Producte.

Weder in den hierbei gewonnenen Destillaten, noch in dem

Digitized by Google

vorhergehenden, konnte ich eine merkbare Menge von Fettsäure entdecken.

Um indessen zu einem bestimmten Resultate zu kommen, wurden zugleich in zwei so viel als möglich gleichen Retorten 8 Loth Rübsamenöl und 8 Loth Döglingthran, jedes für sich, einer Destillation unterworfen. Zum Heizen wurden zwei Berzelius'sche Lampen gebraucht. Nach einer Stunde wurde der Destillation Einhalt gethan.

Bei dieser Gelegenheit entwickelte sich aus dem Rübsamenöl eine solche Menge von Acrylverbindungen, dass selbst, wenn der Döglingthran pfundweise destillirt wurde, nicht so viel erhalten wurde. Die gewonnenen Producte sahen ungefähr gleich aus. Durch Schütteln und Kochen mit kohlensaurem Natron wurden Flüssigkeiten erhalten, die, filtrirt, eingekocht und mit Salzsäure decomponirt, verschiedene Resultate lieferten. Da nämlich beide Flüssigkeiten durch Zusatz von Salzsäure sich trübten, so wurde mehr Wasser hinzugegossen und darauf die Flüssigkeiten in Kochen versetzt; dadurch wurden sie zum Theil klar und so filtrirt. Nachdem sie abgekühlt waren, fand man eine reichliche Menge Fettsäure in der Flüssigkeit, welche von Rübsamenöl ausgeschieden war, während dagegen die Flüssigkeit vom Döglingthran erst nach mehrern Tagen einzelne dünne Häute ausschied, welche viel zu unbedeutend waren, als dass man sie auf irgend eine Weise weiter hätte untersuchen können.

Diese Untersuchungen gingen zunächst darauf hinaus, die bei den elementären Untersuchungen des Döglingthrans gefundenen Resultate zu unterstützen.

Wir werden nämlich sehen, dass die Hauptmasse im Döglingthran von einer Säure gebildet wird, welche in ihrer Zusammensetzung sehr wenig von den gewöhnlichen Oelsäuren abweicht.

Es wird freilich angegeben, dass die Oelsäure nicht unter allen Umständen bei der Destillation Fettsäure giebt, und man hat sogar gemeint, dass die Oelsäure schon im thierischen Körper Veränderungen erleiden sollte, welche machten, dass eine solche Oelsäure bei der trocknen Destillation keine Fettsäure liefere. Es ist natürlich sehr schwierig, gegen diese Behauptung einen Gegenbeweis zu liefern, aber es erscheint doch sehr bedenklich.

Digitized by Google

denselben Namen beibehalten zu wollen für Stoffe, welche ein so verschiedenes Verhalten zeigen, wenn auch ihre elementäre Zusammensetzung dieselbe ist. Ich kann diesem um so weniger beipflichten, wie Mulder in seiner Schrift über das Behenöl sich ganz bestimmt dafür ausspricht, dass es nur Eine Art Oelsäure in allen Fettstoffen giebt. Aus den bis jetzt bekannten Untersuchungen scheint es eher hervorzugehen, dass es mehrere fette, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Säuren giebt, die wohl nahe verwandt sind, aber doch nicht identisch. Einen neuen Beweis dafür glaube ich an der Säure gefunden zu haben, die ich mir erlaubt habe vorläufig *Döglingsäure* zu nennen. — Kocht man Döglingthran mit kaustischem Kali, dann entsteht eine Seife, die nicht klarer wird, selbst wenn man das Kochen längere Zeit fortsetzt. Dieses rührt wahrscheinlich von dem Wallrath her, der darin ist und der durch die wässerige Auflösung des Kali's nicht verändert wird.

Mit Kalkmilch gekocht, bildet er eine körnige Masse und das obenstehende Wasser enthält nur Spuren von Oelsäure.

Um etwas genauer zu bestimmen, wie viel Oelsäure im Döglingthran enthalten ist, wurden 8 Loth Thran in 10 Stunden mit 4 Loth frisch geglühter und feingepulverter Bleiglätte gekocht.

Die Hitze wurde zwischen 110 und 130° C. gehalten, unter fortgesetztem Aufguss von kleinen Portionen Wassers. Nach der angegebenen Zeit wurde eine Probe von dem gebildeten Pflaster herausgenommen und mit Salzsäure decomponirt. Die ausgeschiedenen fetten Säuren liessen sich in einem gleichen Maasse Weingeist zu 87° Tr. bei 20° C. vollständig auflösen. Nach diesem Vorgange konnte man annehmen, dass die Seifenbildung vor sich gegangen war, und das Pflaster wurde darauf mit mehreren Portionen Wasser ausgekocht. Nachdem die wässerige Flüssigkeit filtrirt und etwas verdampft war, wurde Schwefelwasserstoffgas hinzugeleitet; das ausgeschiedene Schwefelblei wurde filtrirt und nun geschah das Eindampfen bis zur Trockenheit. Dadurch wurde eine sehr geringe Menge einer sauren dunkelbraunen Masse erhalten; in dieser Masse suchte ich vergebens eine merkbare Quantität Oelsäure.

Das Bleisalz wurde hierauf mit Aether geschüttelt, wodurch ein Theil der Masse aufgelöst wurde.

Digitized by Google

Die zurückgebliebene, im Aether unaufgelöste Masse wurde mit Salzsäure decomponirt; die ausgeschiedenen Fettstoffe wurden in gleichen Theilen Weingeist zu 92° Tr. bei 17° C. aufgelöst; nach einer Abkühlung mit Eis trennte sich eine krystallisirte Masse, welche, nachdem sie zu wiederholten Malen zwischen Löschpapier abgetrocknet war, beim Schmelzen sich als eine Mischung von zwei durchaus verschiedenen Körpern zeigte. Während der grösste Theil der Masse bei 49° C. schmolz und, nachdem er abgegossen und abgekühlt war, an Geruch und an übrigen äusseren Kennzeichen Wallrath ähnlich war, so bildete der Rest eine feste Masse, welche nicht schmolz bei 100° C., sondern theilweise aufschwoll, als wenn sie anfing decomponirt zu werden. Abgekühlt war diese Masse durchscheinend, weiss, ohne krystallinischen Bruch.

Da das Gewicht derselben kaum einige Gran ausmacht, so habe ich sie bis jetzt nicht weiter untersucht.

Etwas Aehnliches gilt von der in dem abgekühlten Weingeiste zurückgehaltenen Säure.

Das in Aether aufgelöste Bleisalz wurde, nachdem der Aether wegdestillirt war, durch S H decomponirt; die dadurch gewonnene Säure war fest bei einigen Graden über 0° und erst vollkommen klar bei 16° C. Die Farbe war gelb und die Säure röthete Lakmuspapier. Ueber Chlorcalcium getrocknet und verbrannt mit Kupferoxyd und freiem Sauerstoff, wurden folgende Resultate erhalten:

0,241 Gr. Säure gaben 0,681 Gr. Kohlensäure und 0,27 Gr. Wasser.

0,189 Gr. Säure gaben 0,5335 Gr. Kohlensäure. Die Bestimmung des Wassers ging verloren.

	Gefunden.				
	1. Analyse.	2. Analyse.			Berechnet.
C	77,06	76,96	38 =	2850	77,03
H	12,47		36 =	450	12,16
O	10,47		4 =	400	10,81
				3700	100,00.

Da gewöhnliche Oelsäure sich leicht verändert durch Einwirkung der Atmosphäre, so war hier etwas Aehnliches zu befürchten in Beziehung auf die Döglingsäure; ebenfalls war zu befürchten, dass die Säure Wallrath enthielt. Ein Theil der freien Säure wurde daher mit Ammoniakwasser gesättigt und

Digitized by Google

das hierbei gebildete Salz durch Chlorbaryum decomponirt. Das erhaltene Barytsalz wurde so viel als möglich ohne Hinzutreten der Luft ausgewaschen. Nachdem es zwischen Löschpapier so lange gepresst war, bis selbiges nicht mehr nass wurde, wurde es mit Weingeist (87° Tr.) gekocht und die dabei erhaltene Auflösung warm filtrirt. Beim Abkühlen wurde ein Salz ausgeschieden, welches noch ein Mal in kochendem Weingeist aufgelöst und auskrystallisirt wurde. Das auf diese Weise erhaltene Salz schmolz nicht bei 100° C., sondern sinterte zusammen und nahm eine gelbe Farbe an.

0,3805 Gr. von diesem Salz hinterliessen 0,104 Gr. kohlensauren Baryt, welches 21,204 % Baryt entspricht.

0,5825 Gr. hinterliessen 0,159 Gr. kohlensauren Baryt, welches 21,19 % Baryt entspricht.

Mit Kupferoxyd in Sauerstoff verbrannt, gaben 0,255 Gr. döglingsaurer Baryt 0,5715 Gr. Kohlensäure und 0,22 Gr. Wasser.

0,407 Gr. Barytsalz gaben 0,906 Gr. Kohlensäure und 0,352 Gr. Wasser.

0,336 Gr. Barytsalz gaben 0,751 Gr. Kohlensäure und 0,293 Gr. Wasser.

	Gefunden.					
	I.	II.	III.			Berechnet.
C	63,01	62,71	62,42	38 =	2850	62,74
H	9,62	9,59	9,68	35 =	437,5	9,61
O	6,17	6,50	6,70	3 =	300	6,63
Ba	21,20	21,20	21,20	1 =	955	21,02
					4542,5	100,00.

Bei der Auflösung der Döglingsäure in Weingeist und durch Hinzuleiten von trocknem Chlorwasserstoffgas wurde eine gelbe ölartige Flüssigkeit ausgeschieden, welche, nachdem sie mit Wasser abgekocht war, neutral reagirte. Unter Chlorcalcium getrocknet und mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt, erhielt man aus:

0,274 Gr. Döglingäther 0,781 Gr. Kohlensäure und 0,31 Gr. Wasser.

0,236 Gr. Döglingäther gaben 0,6685 Gr. Kohlensäure und 0,272 Gr. Wasser.

Digitized by Google

	Gefunden. I.	II.		Berechnet.
C	77,75	77,25	42 = 3150	77,77
H	12,56	12,85	40 = 500	12,34
O	9,69	9,90	4 = 400	9,89.

Wird salpetrige Säure einige Minuten lang zu Döglingthran geleitet, dann wird die Flüssigkeit dunkler und wird nach kurzer Zeit fest. Mit Wasser gekocht und von allen anhängenden Säuren gereinigt, wird eine Masse erhalten, welche aus einer flüssigen rothgelben, in Weingeist leicht löslichen Flüssigkeit und einer festen, farblosen, in Weingeist schwerlöslichen Masse besteht. Diese Stoffe wurden durch Weingeist geschieden; der Weingeist hielt die Flüssigkeit zurück, während die feste Masse in kleinen Blättern auskrystallisirte, welche viel Mutterlauge enthielten. Durch Abpressen mit Papier, wiederholte Krystallisation und durch Trocknen wurde eine Masse erhalten, welche bei 32° C. schmolz und nur in ihrem zehnfachen Gewichte kochenden absoluten Alkohols lösbar war.

Es ist schon angeführt, dass, wenn man den Döglingthran einer schnellen Erhitzung unterwirft, die ganze Masse dann überdestillirt. Ebenfalls ist es angeführt, dass bei dieser Gelegenheit nur Spuren von Acroleïn und Fettsäuren gebildet werden, wenn der Döglingthran nicht mit andern Stoffen gemischt war, denn wenn das der Fall ist, dann treten diese Producte in sehr merkbarer Menge hervor.

Die Hauptmasse des Destillats scheint aus verschiedenen Kohlenwasserstoffverbindungen zu bestehen, worin sich eine oder mehrere fette Säuren und vielleicht ein Theil unveränderten Döglingthrans finden. Ebenfalls bemerkt man eine ziemliche Menge von den flüchtigen fetten Säuren, worunter der Geruch der Buttersäure besonders bemerkbar wird.

Nachdem das gesammelte Destillat von 500 Gr. Döglingthran mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron digerirt war und darauf mit Wasser gewaschen, wurde es wiederum einer Destillation unterworfen. Hierbei wurde anfangs nur ein Wasserbad angewandt. Abgesehen von etwas Wasser, erhielt man eine vollkommen wasserhelle, ölige Flüssigkeit von starkem Geruch. Ueber Chlorcalcium getrocknet, hatte es ein specifisches Gewicht von 0,7305 bei 16° C.; aber in diesem Zustande war sie noch ein Gemisch von mehreren Stoffen.

Digitized by Google

Nach hinzugesetztem Kalium entwickelte sich in 24 Stunden eine merkbare Menge Luft unter der Bildung einer seifenähnlichen Masse.

Da eine grössere Quantität über Kalium destillirt und die Destillation im Wasserbade langsam vorgenommen wurde, so wurde ein Product erhalten, welches angezündet mit einer schönen weissen Flamme brannte und einen ziemlich starken und gewürzten Geruch hatte.

Mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali verbrannt, wurden erhalten von 0,2905 Gr. Flüssigkeit 0,907 Gr. Kohlensäure und 0,1315 Gr. Wasser oder 85,164% C und 14,510% H.

Bei einem Versuche, das specifische Gewicht von dem Dampfe dieser Flüssigkeit zu bestimmen, erhielt man folgendes Resultat:

Das vermehrte Gewicht der Glaskugel, nachdem sie zugeschmolzen war, betrug 0,498 Gran. Der Raum der Glaskugel bei einem Barometerstande

von 337 Linien und 13° C. war	119 Cubikc.
die Hitze des Oelbades	110° C.
die zurückgebliebene Luft	0

Darnach wird das spec. Gewicht der Dämpfe 5,81.

Die elementäre Analyse zeigt, dass das Verhältniss zwischen C und H wie 1 : 2 ist. Da das spec. Gewicht der Dämpfe von Kohlenwasserstoffgas, welches aus $C_{12} H_{12}$ besteht, nach der Berechnung:

12 Vol. C = 9,912
24 Vol. H = 1,656
11,568 = 5,78

ist, so scheint diese Formel den Vorzug zu verdienen; sie ist indessen dieselbe, welche Gerhardt dem Kohlenwasserstoffgas beilegte, welches durch Destillation von Wachs gewonnen wird.

2 Atome dieses Kohlenwasserstoffgases + 1 Atom Wasser nenne ich *Döglingoxyd.*

Zur näheren Beleuchtung des Verhältnisses zwischen Döglingthran und andern Arten von Thran wurden folgende elementäre Analysen vorgenommen:

0,1613 Gr. Döglingthran mit Kupferoxyd unter Zuströmen von Sauerstoff gaben 0,4725 Gr. Kohlensäure und 0,203 Gr. Wasser.

Digitized by Google

0,1563 Gr. Döglingthran, auf dieselbe Weise verbrannt, gaben 0,4585 Gr. Kohlensäure und 0,186 Gr. Wasser.

0,2065 Gr. Döglingthran gaben 0,603 Gr. Kohlensäure und 0,245 Gr. Wasser.

0,18 Gr. Döglingthran gaben 0,5275 Gr. Kohlensäure und 0,212 Gr. Wasser.

Die erste Analyse stimmt mit 79,89 C, 13,98 H, 6,13 O,
die zweite „ „ „ 80,01 C, 13,21 H, 6,78 O,
die dritte „ „ „ 79,648 C, 13,178 H, 7,1740 O,
die vierte „ „ „ 79,923 C, 13,078 H, 6,999 O.

0,139 Gr. Keporkakthran, mit Kupferoxyd und Sauerstoff verbrannt, gaben 0,3925 Gr. Kohlensäure und 0,158 Gr. Wasser.

0,1835 Gr. Keporkakthran gaben 0,5185 Gr. Kohlensäure und 0,189 Gr. Wasser.

Die erste Analyse stimmt mit 77,03 C, 12,63 H, 10,34 O,
die zweite „ „ „ 77,07 C, 11,46 H, 11,47 O.

0,1545 Gr. Tunolikthran gaben 0,43 Gr. Kohlensäure und 0,17 Gr. Wasser; diese Zahlen entsprechen 75,91 C, 12,22 H, 11,87 O.

Hieraus geht offenbar hervor, dass der Döglingthran reicher ist an Kohlen- und Wasserstoff als Keporkakthran und Tunolikthran.

Bei einer Vergleichung der Analysen des Döglingthrans mit den dem Verf. bekannten Analysen anderer Fettstoffe zeigte mir der Wallrath sich eben so arm an Sauerstoff. Nach Schmidt besteht nämlich der Wallrath aus 80,18 C, 13,22 H und 6,6 O. Es besteht also eine grosse Aehnlichkeit zwischen dem quantitativen Verhalten der Bestandtheile des Döglingthrans und des Wallraths. Die geringe Menge von Wallrath, welcher aufgelöst im Döglingthrane gefunden wird, so wie man diesen bis jetzt erhalten hat, scheint nicht ein Procent auszumachen. Ebenfalls ist die Menge von festen Säuren und dem Oelsüss sehr gering. Die Hauptmasse ist offenbar ein leicht zu schmelzendes Oel, welches wahrscheinlich aus Döglingsäure + einer Base besteht, also dem Wallrath analog. Dieses Oel scheint also das erste Beispiel eines bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Oels zu sein, das nicht Oelsüss oder das Radical desselben enthält.

Digitized by Google

Wenn man folgende Formel für Döglingthran annimmt: $C_{62}\ H_{60}\ O_4$, entsprechend 80,77 % C, 12,93 H und 6,9 O, so kann der Döglingthran als eine Verbindung betrachtet werden

aus 1 At. Döglingsäure = $C_{38}\ H_{35}\ O_3$
\+ 1 At. Döglingoxyd = $C_{24}\ H_{25}\ O$
$C_{62}\ H_{60}\ O_4$.

XXXI.

Ueber eine neue, aus dem Harnstoff entstehende Verbindung.

Von

Gustav Wiedemann in Berlin *).

(Auszug aus der Inauguraldissertation *De novo quodam corpore ex urea producto. Berol. 1847.*)

Wöhler fand **), dass der Harnstoff beim Schmelzen Ammoniak verliere und eine neue Verbindung zurücklasse, die Cyanursäure, welche schon früher von Scheele ***) bei der Destillation der Harnsäure beobachtet worden war. Die grosse Beständigkeit der Cyanursäure, welche der Cyansäure isomerisch ist, in die sie in der Hitze übergeht, während diese bei der gewöhnlichen Temperatur eine dritte isomerische Verbindung liefert, das Cyamelid ****), so wie die Erscheinung, dass die Cyanursäure durch Kochen des Melams mit concentrirten Säuren erhalten würde †), liessen in dem Harnstoff die Quelle zu einem noch reichlichern Funde vermuthen.

---

*) Eine kurze Notiz von dieser Untersuchung ist bereits d. Journ. Bd. XLII, 255 mitgetheilt.

**) Ueber die Zersetzung des Harnstoffs und der Harnsäure bei erhöhter Temperatur. Poggend. Ann. Bd. XV, 619.

***) *Opusc. II, p. 76.*

****) Untersuchungen über die Cyansäure, von Liebig u. Wöhler. Poggend. Ann. Bd. XX, 369.

†) Ueber die Entstehung der Cyanursäure aus Melam, von F. Knapp. Lieb. Ann. XXI, 241.

Digitized by Google

Vor Kurzem hatten Liebig und Wöhler eine neue Verbindung aufgefunden, welche entsteht, wenn Harnstoff über seinen Schmelzpunct erhitzt wird, und unlöslich zurück bleibt, wenn man die Masse mit heissem Wasser auszieht *). Sie drückten die Zusammensetzung der Verbindung durch die Formel $C_{12}H_8N_8O_4$ aus. Gerhardt und Laurent **) dagegen gaben die Zusammensetzung zu $C_{12}H_9N_9O_6$ an, wonach sie mit der des Ammelides übereinstimmen würde.

Noch weniger Sicheres wissen wir bisher von den Veränderungen der Salze des Harnstoffs, welche sie in der Hitze erleiden. Weniges haben Fehling und Pelouze über die Zersetzung des salpetersauren Harnstoffs angegeben.

Fehling ***) fand, dass der salpetersaure Harnstoff, lange Zeit bei 100° erhitzt, schmelze und zwölf Procent verliere, indem er Kohlensäure und etwa das halbe Volumen Stickstoff entwickele; der Rückstand enthielt nur 30 bis 40 Procent Salpetersäure, während der salpetersaure Harnstoff etwa 43 % davon enthält.

Pelouze ****) dagegen giebt an, dass der salpetersaure Harnstoff bei 140° etwa zersetzt werde, eine grosse Menge Gas gebe, welches aus 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Stickstoffoxydul bestehe †). Der Rückstand sei Harnstoff, gemischt mit salpetersaurem Ammoniak. Pelouze entwickelt die Zersetzung aus 4 Aeq. salpetersaurem Harnstoff:

4 Aeq. Kohlensäure	$= 4CO_2$	$= C_4$	O_8
3 Aeq. salpetersaures Ammoniumoxyd	$= 3NH_4O, NO_5$	$= H_{12}$	$N_6\ O_{15}$
2 Aeq. Harnstoff	$= 2C_2H_4N_2O_2$	$= C_4H_8$	$N_4\ O_4$
2 Aeq. Stickstoffoxyd	$= 2NO$	$=$	$N_2\ O_2$
4 Aeq. salpetersaurer Harnstoff	$= 4C_2H_5N_3O_8$	$= C_8H_{20}N_{12}$	O_{32}.

Bei höherer Temperatur geht die Zersetzung weiter, es bildet sich kohlensaures Ammoniak aus dem Harnstoff, Stick-

*) Ueber ein neues Zersetzungsproduct des Harnstoffs. Lieb. Ann. Bd. LIV, 371.

**) *Ann. de Chim. et de Phys. III. XIX, 93.*

***) Ueber die Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffes. Lieb. Ann. Bd. LV, 249.

****) D. Journ. Bd. XXVIII, 24.

†) An der angeführten Stelle ist ein Druckfehler zu verbessern, indem Stickstoffoxyd statt Oxydul gesetzt ist.

Digitized by Google

stoffoxydul und Wasser aus dem salpetersauren Ammoniak, nicht aber Cyanursäure. Die Bildung dieser wird überhaupt durch die Gegenwart von salpetersaurem Ammoniumoxyd verhindert. Eine kleine Menge einer Säure erhielt Pelouze hierbei als Rückstand, deren Zusammensetzung er zweifelhaft lässt, jedoch die Formel $C_2 H_3 N_2 O_4$ dafür aufstellt, als eine, die ihm wahrscheinlich erschien.

Bei der Wiederholung und Ausdehnung der Versuche von Pelouze war es zunächst nöthig, die Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffs zu untersuchen, da Marchand ein saures Salz von Harnstoff beschrieben hatte, welches jedoch weder er selbst, noch Heintz (noch Fehling) wieder herstellen konnte. Der Harnstoff, welcher zu nachstehenden Versuchen verwendet wurde, war zum Theil aus Harn, zum Theil aus Cyaneisenkalium nach Wöhler's Vorschrift erhalten worden. Die Lösung wurde mit Salpetersäure gefällt, das Salz mit kaltem Wasser gewaschen und etwa bei 50° getrocknet.

Die Analyse wies die von Regnault gegebene Zusammensetzung nach, $C_2 H_5 N_3 O_8$, wonach 43,9% Salpetersäure mit 56,1% Harnstoff verbunden sind.

1) 0,3036 Grm. salpetersaurer Harnstoff gaben nämlich, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,1102 Grm. Kohlensäure und
0,1152 „ Wasser.

2) 1,4257 Grm., mit kohlensaurem Baryt gekocht, gaben
1,3355 Grm. schwefelsaure Baryterde
oder 0,6185 „ Salpetersäure.

3) 0,2692 Grm. gaben 79 Cb. C. Stickstoff bei 12° und 757,5 Mm.

Daraus ergiebt sich *):

Kohlenstoff	9,89
Wasserstoff	4,21
Stickstoff	34,55
Salpetersäure	43,39.

Die Formel $C_2 H_5 N_3 O_8$ verlangt:

*) Die Aequivalente sind nach den Bestimmungen von Marchand u. Erdmann und Pelouze genommen: H = 1; C = 6; N = 14; O = 8; Cu = 31,73; Ba = 68,6.

Digitized by Google

C	9,76	Harnstoff	56,10
H	4,06		
N	34,15	Salpetersäure	43,90
O	52,03		
	100,00		100,00.

Erhitzt man den salpetersauren Harnstoff über der Lampe, so schmilzt er bei 152° C. und entwickelt dabei ein so grosses Volumen von Kohlensäure und Stickstoff, während kohlensaures Ammoniak sublimirt, dass die Masse leicht übersteigt.

Während diese Gase sich entwickeln, steigert sich die Temperatur, auch wenn die Lampe entfernt wird, von selbst etwa bis auf 200°. In dem geschmolzenen Rückstande findet sich viel salpetersaures Ammoniak und eine kleine Menge der von Pelouze aufgefundenen Säure, welche nur etwa den zwanzigsten Theil der angewendeten Menge des salpetersauren Harnstoffs beträgt. Um diese zu gewinnen, wird der Rückstand in kochendem Wasser gelöst, welchem einige Tropfen Salpetersäure beigefügt sind, um das kohlensaure Ammoniak zu zerstören. Ist die Wassermenge nicht zu gross, so krystallisirt die Säure beim Erkalten zum grössten Theil heraus. Um aus der Mutterlauge den Rest der Säure zu gewinnen, wird sie mit basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt, von der Flüssigkeit, welche salpetersaures Ammoniak und eine neue Verbindung enthält, welche mit Kupferoxyd und Kali roth wird und die später erwähnt wird, abfiltrirt; der Niederschlag, in heissem Wasser vertheilt, wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Schwefelblei mit heissem Wasser ausgezogen und die Flüssigkeiten bis zur Krystallisation eingedampft. Durch Umkrystallisiren oder nochmaliges Binden an Bleioxyd werden die Krystalle weiss erhalten.

Die so erhaltene Säure bildet spitze Blätter von grossem Glanze, ohne Geschmack, zwischen den Zähnen knirschend; Alkohol und kaltes Wasser lösen sie schwierig auf, heisses Wasser leichter, die Lösung röthet blaues Lakmuspapier. Auf dem Platinblech wird sie, ohne irgend welchen Rückstand zu lassen, zerstört und verflüchtigt. Ueber Schwefelsäure längere Zeit getrocknet oder bis 100° erhitzt, verliert sie 22 % Wasser.

1) 0,3135 Grm. der Säure verloren üb. Schwefelsäure 0,069 Grm.
2) 0,3513 „ „ „ bei 100° C. 0,0775 Grm.
3) 0,510 „ „ „ „ 0,1115 „

Digitized by Google

I.	II.	III.
22,01 %	22,06 %	21,86 %.

Die bei 110° getrocknete Säure gab bei der Analyse:

1) 0,3985 Grm., 0,4100 Grm. C und 0,0880 Grm. Aq.
2) 0,3388 „ 0,347 „ „ „ 0,0778 „ „
3) 0,2127 „ 59 Cb. C. Stickstoff bei 10,5° C. und 758,3 Mm.

Daraus folgt: $C_6 H_3 N_3 O_6$.

			Berechnet.
C	28,06	27,94	27,91
H	2,45	2,55	2,32
N	—	32,81	32,56
O	—	—	37,21
			100,00.

Die Wassermenge beträgt 4 Aequivalente oder 21,75 %.

Die Zusammensetzung der Säure ist also dieselbe wie die der Cyanursäure.

Dass beide Säuren wirklich identisch seien, ergiebt sich daraus, dass sie beide mit essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd unter Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag geben; dass beide bei der trockenen Destillation eine Säure bilden, welche mit Leichtigkeit für Cyansäure erkannt wird. Eben so geben beide, mit ammoniakalischer Kupferoxydlösung gemischt, einen violetten Niederschlag. Dieses Salz, eine Verbindung der Cyanursäure mit Kupfer- und Ammoniumoxyd, ist in kochendem Wasser und überschüssigem Ammoniak sehr schwierig löslich, in kaltem Wasser fast ganz unlöslich. Aus der kochenden Lösung setzt es sich daher beim Erkalten nach einiger Zeit völlig ab. Aus der kalten Lösung der Cyanursäure und der ammoniakalischen Kupferoxydlösung schlägt sich die Verbindung als ein sehr hygroskopisches Pulver nieder; aus der heissen Lösung hingegen setzt es sich in Form brauner glänzender Blätter ab, obgleich in sehr geringer Menge.

Die Analysen wurden angestellt mit der aus der Cyanursäure und der aus dem salpetersauren Harnstoff bereiteten Verbindung.

1) 0,4562 Grm. des Salzes, aus dem salpetersauren Harnstoff dargestellt, gaben 0,1007 Grm. Kupferoxyd = 22,08 %.
2) 0,5630 Grm., aus Cyanursäure dargestellt, gaben 0,1260 Grm. = 22,38 %.

Digitized by Google

3) 1,0235 Grm. gaben, mit Salpetersäure befeuchtet und geglüht, 0,2300 Grm. CuO.
4) 0,4615 Grm. gaben 0,3435 Grm. Kohlensäure und 0,1320 Wasser.
5) 0,3880 Grm. gaben 0,2848 Grm. Kohlensäure und 0,1110 Wasser.
6) 0,3793 Grm. gaben 108 Cb. C. Stickstoff bei 22,75° C. und 755 Mm.

Hieraus folgt:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kupferoxyd	22,08	23,38	22,47	—	—	—
Kohlenstoff	—	—	—	20,29	20,00	—
Wasserstoff	—	—	—	3,18	3,18	—
Stickstoff	—	—	—	—	—	32,03.

Daraus folgt: $Cu\,O + C_6\,H_5\,N_4\,O_5$.

Darnach enthält das Salz in 100 Th.:

Kohlenstoff	20,37
Wasserstoff	2,83
Stickstoff	31,69
Sauerstoff	22,64
Kupferoxyd	22,47
	100,00.

Wenn die Cyanursäure, wie man früher angenommen, besteht aus $C_6\,N_3\,O_3 + 3\,Aq$, so ist das Salz zusammengesetzt aus:

$$\left.\begin{matrix} Cu\,O \\ N\,H_4\,O \\ H\,O \end{matrix}\right\} C_6\,H_3\,O_3 = \left\{\begin{matrix} \dot{Cu} \\ \dot{Am} \\ \dot{H} \end{matrix}\right\} \dot{Cy}_3.$$

Dann würde das Salz drei Basen enthalten. Wenn die Säure jedoch, wie Wöhler*) annimmt, besteht aus: $C_6\,H\,N_3\,O_4 + 2\,\dot{H}$ und in den neutralen Salzen 2 Aequivalente Basis enthalten sind, wie aus dem Barytsalz hervorgeht, $C_6\,H\,N_3\,O_4 + 2\,Ba\,O$, so besteht das Salz aus:

$$\left.\begin{matrix} Cu\,O \\ N\,H_4\,O \end{matrix}\right\} C_6\,H\,N_3\,O_4 = \left\{\begin{matrix} \dot{Cu} \\ \dot{Am} \end{matrix}\right\} \bar{Cy}.$$

Obgleich aus Allem sich ergab, dass die Säure von Pelouze und die Cyanursäure identisch seien, so war es doch noch möglich, dass durch Aenderung der Umstände eine andere

*) Grundriss der anorgan. Chem. 9. Liefer. S. 113.

Digitized by Google

Verbindung hervorgebracht werden könnte. Bei welcher Temperatur aber auch die Zersetzung geschah, stets bildete sich die Cyanursäure; eben so wenn der salpetersaure Harnstoff mit Ammoniak oder mit Salpetersäure befeuchtet der Einwirkung der Hitze ausgesetzt wurde.

Wird der bei 150° zersetzte salpetersaure Harnstoff längere Zeit bei höherer Temperatur erhalten, so zerlegt sich alle Cyanursäure, und nur salpetersaures Ammoniumoxyd bleibt zurück.

Wird die Flüssigkeit, aus welcher die durch Zersetzung des salpetersauren Harnstoffs gebildete Cyanursäure durch Bleioxyd abgeschieden ist und die salpetersaures Ammoniumoxyd enthält, mit einer Kupferoxydlösung und einigen Tropfen Kali versetzt, so röthet sie sich. Die darin enthaltene Verbindung kann erhalten werden, wenn man das überschüssige Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff entfernt und die Flüssigkeit eindampft. Ehe das salpetersaure Ammoniumoxyd anschiesst, bilden sich kleine weisse Krystalle, welche die erwähnte Reaction mit Kupferoxyd und Kali zeigen und eine bisher unbekannte Verbindung darstellen, die ihrer Zusammensetzung nach *Biuret* genannt wird. Das Biuret entsteht nicht allein aus dem salpetersauren, sondern auch aus dem freien Harnstoff. Derselbe wird im Oelbade lange Zeit zwischen 150° und 170° erhalten.

Die geschmolzene Masse entwickelt Ammoniak, Wasserdämpfe und etwas kohlensaures Ammoniak, sodann setzt sie die von Liebig und Wöhler gefundene Verbindung ab, welche Laurent und Gerhardt für Ammelid erklärt haben und die im Folgenden, ohne damit etwa eine Beistimmung ausdrücken zu wollen, mit diesem Namen bezeichnet werden soll. Die Masse wird mit Wasser ausgezogen, wobei das meiste Ammelid zurückblieb; die Flüssigkeit wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, welches die Cyanursäure und das gelöste Ammelid niederschlug. Das überschüssige Bleioxyd wurde mit Schwefelwasserstoff abgeschieden, die Flüssigkeit eingedampft, wobei körnige Krystalle von Biuret anschossen, die durch Umkrystallisiren gereinigt und ganz weiss erhalten wurden.

Die so erhaltene Verbindung wird leicht in kaltem Wasser, leichter noch in heissem und in Alkohol gelöst, aus welchem sie wasserfrei in langen Blättern krystallisirt. Aus Wasser krystallisirt, schliesst sie 15% Wasser ein, welche an der trocknen

Digitized by Google

Luft und bei 100° entweichen. Die Zusammensetzung ist: $C_4 H_5 N_3 O_4 + 2$ Aq. Dieser entsprechen 14,88 % Aq.

1) 0,3840 Grm., aus Wasser krystallisirt, gaben bei 100° 0,057 Grm. Wasser oder 14,96 %.
2) 0,3075 Grm. verloren 0,046 Grm. Wasser oder 14,84 %.

Die wasserfreie Verbindung gab:

1) 0,2615 Grm. Substanz 0,222 Grm. C̈; 0,1175 Grm. Aq.
2) 0,3200 „ „ 0,272 „ „ 0,1395 „ „
3) 0,3485 „ „ 0,296 „ „ 0,1545 „ „
4) 0,2906 „ „ 0,2483 „ „ 0,1355 „ „
5) 0,2561 „ gaben 0,2200 Grm. C̈ und 0,1120 Grm. Aq.
6) 0,3663 „ „ 0,3150 „ „ „ 0,1565 „ „
7) 0,2373 „ „ 84 Cb.C. Stickstoff bei 19,5° C. u. 757,5 Mm.
8) 0,3667 „ „ 130 Cb.C. „ „ 21,5° C. u. 763,7 „

Die Analysen 1, 7, 8 waren angestellt mit Biuret, welches aus Wasser krystallisirt war. 2, 3, 4 mit solchem, welches aus Alkohol erhalten war, 5, 6 mit solchem, das aus salpetersaurem Harnstoff erhalten war.

		Berechnet.	Gefunden.					
Kohlenstoff	4	23,30	23,19	23,19	23,16	23,30	23,37	23,42
Wasserstoff	5	4,85	4,97	4,85	4,93	5,18	4,85	4,75
Stickstoff	3	40,77	40,59	40,58				
Sauerstoff	4	31,08						
		100,00.						

Das Atomgewicht der wasserfreien Verbindung ist 103 (H = 1) oder 1287,5 (O = 100), der wasserhaltigen 121 oder 1512,5.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Biuret in der Kälte, ohne irgend eine Zersetzung. Nach Sättigung der Flüssigkeit mit kohlensaurer Baryterde krystallisirte reines Biuret aus der abfiltrirten Lösung. Salpetersäure löst das Biuret gleichfalls ohne Zersetzung, selbst im Sieden; rauchende Salpetersäure zerstört es. Die wässrige Lösung wird weder von essigsaurem Bleioxyd, noch ammoniakalischem salpetersaurem Silberoxyd, noch Gerb- oder Gallussäure gefällt. Es scheint sich also mit Säuren nicht verbinden zu können. Eben so wenig scheint es Verbindungen mit Basen eingehen zu können, wenigstens würden sie durch Kohlensäure schon zerlegt werden.

Ausserdem zeigt das Biuret keine andere ausgezeichnete

Digitized by Google

Reaction als die, mit der Kupferoxydlösung und kaustischem Kali die eigenthümliche rothe Farbe zu geben; hierzu ist nur nöthig, dass das kaustische Kali im Ueberschuss vorhanden sei. Wird eine ammoniakalische Kupferoxydlösung angewendet, so ist es nöthig, dass das Biuret in nicht zu geringer Menge in der Flüssigkeit sei, damit die blaue Farbe nicht die rothe entstehende verdecke. Wird die rothe Flüssigkeit fast bis zur Trockne verdampft, so entstehen kleine rothe Krystalle; diese rein zu erhalten, so dass sie hätte analysirt werden können, glückte bis jetzt nicht.

Die Entstehung des Biurets ist sehr einfach, denn man braucht nur von 2 Aeq. Harnstoff 1 Aeq. Ammoniak abzuziehen, und die Zusammensetzung der neuen Verbindung bleibt übrig:

$$\begin{aligned} 2 \text{ Harnstoff} &= C_4 H_8 N_4 O_4 \\ -\ 1 \text{ Ammoniak} &= \quad H_3 N \\ \text{Biuret} &= C_4 H_5 N_3 O_4. \end{aligned}$$

Wird aus diesem von Neuem Ammoniak ausgetrieben, so erhält man Cyanursäure:

$$\begin{aligned} 3 \text{ Biuret} &= C_{12} H_{15} N_9 O_{12} \\ -\ 3 \text{ Ammoniak} &= \quad H_9 N_3 \\ 2 \text{ Cyanursäure} &= C_{12} H_6 N_6 O_{12}. \end{aligned}$$

Aus der Zusammensetzung des Biurets folgt, dass es, ähnlich wie der Harnstoff, besteht aus 2 Aeq. Cyansäure und 1 Aeq. Ammoniumoxyd (mit 1 Aeq. Wasser), so wie der Harnstoff aus 1 Aeq. Cyansäure und 1 Aeq. Ammoniumoxyd zusammengesetzt ist.

Nach Berzelius besteht der Harnstoff aus Urenoxyd-Ammoniak ($C_2 H N O_2$) + $N H_3$ = Ür Ak. Dann würde das Biuret sein Zweifach-Urenoxyd-Ammoniak 2 ($C_2 H N O_2$) + $N H_3$ = $Ür_2$ Ak. Hiernach ist der Name *Biuret* gewählt.

Es war möglich, dass das Biuret eine Verbindung von Cyanursäure mit Harnstoff wäre, welche im *status nascens* mit dem noch unzerlegten Harnstoff sich verbände. Eine solche Verbindung ist von Kodweiss *) bei der trocknen Destillation der Harnsäure entdeckt worden; man kann sie nach ihm auch durch Vermischen von Cyanursäure mit heisser Harnstofflösung erhalten. Das Biuret enthält jedoch, wie alle Reactionen zeigen, keine

*) Poggend. Ann. Bd. XIX, 11.

Digitized by Google

Cyanursäure. Die Analyse mit dem durch Zusammenbringen von Cyanursäure und Harnstoff erhaltenen Präparate, welches in zerbrechlichen Nadeln anschoss, zeigte folgende Zusammensetzung desselben:

1) 0,344 Grm. gaben 0,321 Grm. $\ddot{C}$, 0,1188 Grm. Aq.
2) 0,4207 „ „ 0,3925 „ „ 0,151 „ „
3) 0,370 „ „ 120 Cb. C. N bei 21,5° C. und 755,9 Mm.

Daraus folgt die Zusammensetzung $C_8 H_7 N_5 O_8$:

	Berechnet.	Gefunden.	
C_8	25,40	25,45	25,38
H_7	3,70	3,84	3,98
N_5	37,04	36,78	
O_8	33,86		
	100,00.		

Darnach ist die rationelle Formel nach Wöhler's Ansicht von der Cyanursäure:

$$\left.\begin{matrix}(C_2 N H O_2)\\ H O\end{matrix}\right\} C_6 H N_3 O_4 = \left.\begin{matrix}\ddot{U}r\ \dot{A}m\\ \dot{H}\end{matrix}\right\} \bar{C}y.$$

Es hat sich aus vorstehender Untersuchung also ergeben:

1) Die von Pelouze entdeckte Säure, welche bei der Zersetzung des salpetersauren Harnstoffs in der Hitze entsteht, ist Cyanursäure.

2) Sowohl aus dem Harnstoff als der salpetersauren Verbindung entsteht ein neuer Körper, dessen Bildung bisher übersehen wurde, weil er sich bei höherer Temperatur in Cyanursäure und Ammoniak zerlegt.

Somit wird der freie Harnstoff und der salpetersaure Harnstoff bei einer Temperatur, die seine Schmelzhitze wenig übersteigt, in die von Wöhler und Liebig umgewandelte Verbindung zerlegt, welcher sie die Formel $C_{12} H_8 N_8 O_4$ beilegen, und in eine neue Verbindung, welche als aus 2 Aeq. Urenoxyd und 1 Aeq. Ammoniak zusammengesetzt betrachtet werden kann.

Wird der salpetersaure Harnstoff bis auf 140° erhitzt, so entweicht Kohlensäure und Stickstoffoxydul, während salpetersaures Ammoniak und Harnstoff zurückbleiben.

Bei höherer Temperatur würde sich Cyanursäure aus dem Harnstoff bilden, wenn dieser nicht durch das Stickstoffoxydul grösstentheils zerlegt würde.

Digitized by Google

XXXII.

Liebig's Untersuchung der Flüssigkeiten des Fleisches.

Liebig theilt (Ann. d. Ph. u. Chem. Bd. LXII, 257) in einer umfassenden Abhandlung die Resultate einer Untersuchung der Flüssigkeiten des Fleisches mit. Unter den schon bekannten Bestandtheilen berücksichtigt er hauptsächlich die Milchsäure und das Kreatin. Des Verf. Arbeit zerfällt in folgende Abtheilungen: Kreatin, Kreatinin, Kreatin und Kreatinin im Harne, Kreatininsalze, Sarkosin, Inosinsäure, Kreatinin in den Muskeln, Milchsäure, die unorganischen Bestandtheile der Flüssigkeit des Fleisches und endlich die Resultate im Allgemeinen, mit ihrer Anwendbarkeit auf das praktische Leben.

Kreatin. Da das Fleisch 76—79 p. C. Wasser und 2—3 p. C. Albumin und nach dem Auslaugen mit Wasser 17—18 p. C. Fleischfaser enthält, so muss man zur Darstellung eines jeden der folgenden Körper mindestens 8—10 Pfund Fleisch nehmen. Die Hälfte dieser Menge übergiesse man mit 5 Pfund Wasser und presse die Mischung, nach sorgfältigem Kneten, aus; der Rückstand wird abermals gemischt und ausgepresst; die vom Rückstand erhaltene Flüssigkeit dient zum Mischen und Auspressen der andern Hälfte des Fleisches. Die vereinigten durchgeseihten Flüssigkeiten werden gelinde erhitzt, bis der Fleischauszug farblos geworden und Albumin und Farbstoff coagulirt sind. Die Flüssigkeiten werden filtrirt. Zur Gewinnung des Kreatins eignet sich das Fleisch des Wildes und der Hühner am besten. Zu den *sauer* reagirenden Flüssigkeiten wird so lange Barytwasser zugesetzt, als noch dadurch eine Trübung entsteht; der entstandene Niederschlag besteht aus phosphorsaurem Baryt und phosphorsaurer Bittererde, ohne Ammoniak zu enthalten. Nach der Trennung des Niederschlags, der alle Phosphorsäure der Flüssigkeit enthält, wird die Flüssigkeit in flachen Schalen vorsichtig im Sand- oder Wasserbade abgedampft, bis sie auf $\frac{1}{20}$ ihres Volumens eingeengt und dicklich geworden ist; lässt man dieselbe an einem warmen Orte allmählig verdampfen, so sieht man an

Digitized by Google

ihrer Oberfläche kleine, kurze, farblose Nadeln entstehen, die sich beim Erkalten noch vermehren. Diese Krystalle bestehen aus Kreatin. Obgleich das eben beschriebene Verfahren auf alle Fleischsorten passt, muss dasselbe doch beim Behandeln des Fischfleisches dahin abgeändert werden, dass man letzteres mit Wasser zusammenknetet, die Masse auf einen Trichter bringt und durch darauf gegossenes Wasser die aufgelösten Theile verdrängt. Der Verf. erhielt aus 100 Pfund magerm altem Pferdefleisch 36 Grm. Kreatin, aus 86 Pfund Ochsenfleisch 30 Grm. Die erhaltenen Kreatinkrystalle werden von der Mutterlauge getrennt und durch Umkrystallisiren gereinigt. Es stellt farblose Krystalle von starkem Glanze dar, welche dem klinorhombischen Systeme angehören und ihrem Habitus nach an den des Bleizuckers erinnern; bei 100° werden die Krystalle durch Wasserverlust undurchsichtig und matt und verlieren im Mittel 12,17 p. C. Wasser; die Analysen ergaben in 100 Theilen Kreatin:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	32,77	32,91	32,41
Stickstoff	28,32	28,32	28,32
Wasserstoff	—	7,33	7,39
Sauerstoff	—	31,44	31,88
		100,00	100,00,

entsprechend der Formel:

8 Aeq.	Kohlenstoff	48	32,22
3 „	Stickstoff	42	28,19
11 „	Wasserstoff	11	7,38
6 „	Sauerstoff	48	32,21
Atomgewicht des krystall. Kreatins		149	100,00.

Das bei 100° getrocknete Kreatin gab:

	I.	II.
Kohlenstoff	36,38	36,93
Stickstoff	31,91	32,39
Wasserstoff	6,96	6,96
Sauerstoff	24,75	23,72
	100,00	100,00,

entsprechend der Formel:

8 Aeq.	Kohlenstoff	48	36,64
3 „	Stickstoff	42	32,06
9 „	Wasserstoff	9	6,87
4 „	Sauerstoff	32	24,43
Atomgewicht des getrockn. Kreatins		131	100,00.

Das krystallisirte Kreatin entspricht demnach der Formel: $C_8 N_3 H_9 O_4 + 2HO$; mit der Formel des Glycocolls verglichen,

Digitized by Google

ergiebt sich, dass das krystallisirte Kreatin die Elemente enthält von 1 At. Glycocoll =

$$\begin{array}{l} C_8 N_2 H_8 \ O_6 + \\ \underline{N \ H_3} \quad \text{Ammoniak} \\ C_8 N_3 H_{11} O_6. \end{array}$$

Das Kreatin löst sich leicht in siedendem Wasser; eine siedend gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Masse feiner glänzender Nadeln; 1000 Theile Wasser von 18° lösen 13,44 Kreatin, oder 1 Theil Kreatin löst sich in 74,4 Wasser und 9410 Theilen kaltem Alkohol. Die wässrige kalte Lösung ist bitter und kratzend. Das Kreatin löst sich in Barytwasser und krystallisirt aus der Lösung ohne Barytgehalt heraus; es hat durchaus keinen basischen Charakter. Beim Kochen mit Barytwasser entwickelt sich Ammoniak, und kohlensaurer Baryt fällt zu Boden. Eine Lösung von übermangansaurem Kali mit Kreatin unter gelinder Wärme zusammengebracht, verliert die rothe Farbe erst nach längerem Stehen; es verschwindet dabei das Kreatin und man erhält beim Abdampfen andere weisse Krystalle; das Kali ist zum Theil an Kohlensäure gebunden. Starke Mineralsäuren verändern das Kreatin; eine Lösung desselben mit Salzsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure erhitzt, giebt beim Abdampfen Krystalle, die aus einer Verbindung der Säure mit einem neuen Körper, dem Kreatinin, bestehen, der seinen Eigenschaften nach ein wahres organisches Alkali ist.

Kreatinin. Salzsaures Kreatinin kann man durch Leiten von trocknem salzsaurem Gas über krystallisirtes Kreatin oder durch Uebergiessen des letztern mit concentrirter Salzsäure erhalten; ähnlich lässt sich das schwefelsaure Salz darstellen. Das reine Kreatinin erhält man leicht aus der siedenden wässrigen Lösung des schwefelsauren Salzes, indem man kohlensauren Baryt zusetzt, bis die Flüssigkeit alkalisch reagirt, wobei schwefelsaurer Baryt entsteht und die Flüssigkeit reines Kreatinin in Auflösung enthält; aus dem salzsauren Salze lässt sich die Base durch Behandeln mit Bleioxydhydrat abscheiden. Die Kreatininkrystalle gehören dem monoklinometrischen Systeme an; 1 Theil Kreatinin löst sich in 11,5 Theilen Wasser bei 16°; in heissem Wasser ist es leichter löslich; seine wässrige Lösung reagirt alkalisch und schmeckt im concentrirten Zustande kaustisch wie verdünntes Ammoniak, welchem es sich auch ganz gleich verhält.

Digitized by Google

In siedendem Alkohol ist es löslich und krystallisirt aus der Lösung beim Erkalten heraus. Eine mässig concentrirte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer Lösung von Kreatinin zusammengebracht, gerinnt zu einer Masse von feinen weissen Nadeln, die sich in Wasser unverändert lösen und aus einer basischen Verbindung von Kreatinin mit dem Silbersalze bestehen; eine Sublimatlösung erzeugt mit Kreatinin einen käsigen Niederschlag, der sich bald in ein Haufwerk von feinen, farblosen Nadeln verwandelt; Zinkchlorür giebt einen körnig krystallinischen Niederschlag, welchen es mit Kreatin nicht hervorbringt; aus den Ammoniaksalzen treibt das Kreatinin das Ammoniak aus; mit Kupfersalzen bildet es krystallisirbare Doppelsalze; Platinchlorid giebt mit einer verdünnten Lösung von salzsaurem Kreatinin sogleich keinen Niederschlag, beim Abdampfen in gelinder Wärme erzeugen sich dunkelgelbe, ziemlich grosse Krystalle, die sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol lösen. Beim Abdampfen einer Kreatinlösung mit Salzsäure und Platinchlorid erzeugt sich eine dem Platinsalmiak ähnliche Kreatininverbindung. Die Zusammensetzung des Kreatinins ergiebt sich aus dem Verhalten des Kreatins zu salzsaurem Gase; gegen 1 Aeq. aufgenommene Salzsäure treten 4 Aeq. Wasser aus; man muss daher, indem man von dem Kreatin 4 Aeq. Wasser abzieht, die Zusammensetzung des Kreatinins erhalten; die Ergebnisse der Analyse stimmen damit überein, aus denselben geht die Formel hervor: $C_8N_3H_7O_2$; diese Formel, mit der des Caffeïns verglichen, zeigt, dass es die Elemente von 1 At. Caffeïn mit 1 At. Amid enthält. Der Abschnitt: *„Kreatin* und *Kreatinin* als Bestandtheile des menschlichen Harnes" ist schon in diesem Journal*) mitgetheilt. *Kreatininsalze.* Das *salzsaure Kreatinin* löst sich ziemlich leicht in siedendem Alkohol und krystallisirt daraus in kurzen, farblosen Prismen; beim Abdampfen wird es in breiten, sauer reagirenden Blättern erhalten, es besteht aus 8 Aeq. C, 3 N, 8 H, 2 O und 1 Cl. *Kreatininplatinchlorid* bildet morgenrothe Säulen, bei rascher Bildung gelbrothe Körner; es besteht in 100 Theilen aus: 69,05 Kreatinin und Salzsäure und 30,95 Platin. Das *schwefelsaure* Salz ist eine weisse, in Alkohol in der Wärme lösliche Salzmasse, aus

*) D. Journ. Bd. XL, 288.

Digitized by Google

der sich beim Erkalten concentrisch gruppirte, quadratische Tafeln von neutralem, schwefelsaurem Kreatinin absetzen; es besteht aus 1 At. Schwefelsäure, 1 At. Kreatinin und 1 At. Wasser.

Sarkosin (von σάρξ, σαρκός, Fleisch). Es wird erhalten, indem man zu einer kochend gesättigten Lösung des Kreatins das Zehnfache an Gewicht des letzteren krystallisirtes Barythydrat zusetzt; die anfänglich klare Lösung trübt sich unter Ammoniakentwickelung bei fortgesetztem Sieden und es setzt sich ein weisses krystallinisches Pulver an den Wänden ab; wird mit dem Barytzusatz und dem Kochen so lange fortgefahren, als sich noch Ammoniak entwickelt, so erhält man beim Filtriren eine farblose Lösung von Aetzbaryt und der neuen organischen Base, dem Sarkosin; der Baryt wird durch Kohlensäuregas gefällt und die filtrirte Flüssigkeit giebt beim Abdampfen einen Sirup, der bei ruhigem Stehen zu einem Haufwerke von breiten, farblosen Blättern erstarrt; um das Sarkosin zu reinigen, wird es in schwefelsaures Salz verwandelt und durch kohlensauren Baryt zersetzt. Die Krystalle des Sarkosins sind gerade rhombische Säulen, farblos, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich, unlöslich in Aether; bei 100° bleibt das Sarkosin unverändert, bei etwas höherer Temperatur ist es sublimirbar; seine Formel ist: $C_6NH_7O_4$; die wässrige Lösung ist neutral, ihr Geschmack süsslich metallisch; mit Sublimat und essigsaurem Kupferoxyd bildet das Sarkosin Doppelverbindungen; mit Salzsäure abgedampft, erhält man eine weisse Salzmasse, aus deren Lösung in heissem Alkohol kleine durchsichtige Körner und Nadeln herauskrystallisiren; beim Vermischen einer salzsauren Sarkosinlösung mit Platinchlorid im Ueberschusse entsteht kein Niederschlag, bei freiwilligem Verdunsten der Mischung bilden sich aber bald breitgedrückte, honiggelbe Octaëder; diese Verbindung besteht aus 1 Aeq. Sarkosin, 1 Salzsäure, 2 Chlor und 1 Platin. *Schwefelsaures Sarkosin* löst sich schwer in kaltem Alkohol, leicht in Wasser; die Lösungen reagiren sauer. Ist dieses Salz wie ähnliche Salze organischer Basen zusammengesetzt, so enthält es 1 Aeq. Sarkosin mit 1 Aeq. SO_3+HO. Zieht man von der Formel des krystallisirten Kreatins die des Sarkosins ab, so bleibt eine Formel, die der des Harnstoffs entspricht; denn:

Digitized by Google

1 Kreatin $C_8N_3H_{11}O_6$ —
1 Sarkosin $C_6NH_7O_4$
bleibt Harnstoff $C_2N_2H_4O_2$.

Daraus geht hervor, dass Kreatin beim Behandeln mit Aetzbaryt in Sarkosin und Harnstoff zerlegt wird. Die für das Sarkosin festgestellte Formel ist der des von Pelouze entdeckten Lactamids und des von Dumas entdeckten Urethans gleich; die Unlöslichkeit des Sarkosins in Aether und Alkohol unterscheidet es aber hinlänglich von diesen Substanzen. Sarkosin und Harnstoff sind aber nicht die einzigen Zersetzungsproducte; in der weingeistigen Mutterlauge, aus der das schwefelsaure Sarkosin krystallisirte, lässt sich noch ein neuer, in langen farblosen Säulen krystallisirender Körper nachweisen, der aus Mangel an Material nicht analysirt werden konnte.

Inosinsäure. Wenn man die Mutterlauge der Fleischflüssigkeit, aus welcher alles Kreatin herauskrystallisirte, mit Alkohol versetzt, so setzen sich aus dieser Mischung nach einigen Tagen verschiedenartige Krystalle ab, deren Hauptbestandtheil ein Kali- oder Barytsalz einer neuen Säure, der Inosinsäure (von ἴς, ἰνός, Muskel), ist. Um die Säure zu isoliren, bindet man sie vollständig durch Chlorbaryum an Baryt und zersetzt das Barytsalz durch verdünnte Schwefelsäure, auch lässt sie sich durch Zersetzen des Kupfersalzes mittelst Schwefelwasserstoff darstellen. Die Inosinsäure reagirt stark sauer und ist von angenehm fleischbrühartigem Geschmacke; beim Abdampfen giebt sie einen nicht krystallisirbaren Sirup, der sich durch Behandeln mit Alkohol in eine pulverige, feste Masse verwandelt. Durch Analyse des Barytsalzes gelangt man zu folgender Formel der Inosinsäure:

$$C_{10}N_2H_7O_{11}.$$

Inosinsaure Salze. Inosinsäure bringt in Kalk- und Barytwasser keinen Niederschlag hervor, bei freiwilligem Verdunsten aber entstehen perlmutterglänzende Blättchen von Kalk- oder Barytsalz; mit essigsaurem Kupferoxyd giebt die freie Säure, so wie die löslichen Salze derselben, einen grünblauen, in siedendem Wasser unlöslichen Niederschlag; Silbersalze werden weiss, gallertartig, die Bleisalze weiss gefällt. Die Salze der Alkalien werden beim Erhitzen auf einem Platinblech zersetzt und verbreiten einen angenehmen Bratengeruch. Das ***Kalisalz,***

Digitized by Google

durch Zersetzen des Barytsalzes mittelst kohlensaurem Kali dargestellt, ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt in vierseitigen langen Prismen; in Alkohol ist es unlöslich; es besteht aus gleichen Aequivalenten Inosinsäure und Kali; das *Natronsalz* krystallisirt in seidenglänzenden, in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslichen Nadeln; das *Barytsalz* ist sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, unlöslich in Alkohol; seine Lösung in heissem Wasser zeigt eine ähnliche Erscheinung wie der phosphorweinsaure Baryt; beim Erhitzen einer bei 70° gesättigten Lösung bis zum Sieden schlägt sich ein Theil des Salzes in harzähnlicher Gestalt nieder, welcher durch Behandeln mit siedendem Wasser nur zum Theil sich löst, während der Rückstand durch fortgesetztes Sieden zersetzt wird. Das Barytsalz stellt längliche, vierseitige, perlmutterglänzende Blättchen dar, die bei 100° unter Wasserverlust matt und undurchsichtig werden. Das *Kupferoxydsalz* ist ein hellblaues, nicht krystallinisches Pulver, fast unlöslich in Wasser, nicht löslich in Essigsäure, leicht aber in Ammoniak mit blauer Farbe; das *Silberoxydsalz* ist in reinem Wasser etwas löslich und schwärzt sich nicht oder nur unbedeutend am Lichte. — Die Inosinsäure scheint eine gepaarte Säure zu sein; als Hydrat gedacht, enthält sie die Elemente der wasserfreien Essigsäure, der Oxalsäure und des Harnstoffes. Mit Bleihyperoxyd behandelt, entstehen nach dem Filtriren in dem Filtrat nadelförmige Krystalle, die nicht weiter untersucht werden konnten. Es ist zu bemerken, dass bei Darstellung der inosinsauren Salze eine Temperatur von 50—60° nicht überschritten werden darf.

Kreatinin, ein Bestandtheil der Muskeln. Wenn man zu der Mutterlauge von den inosinsauren Salzen das fünffache Volumen Alkohol setzt, so trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten; behandelt man die obere Schicht mit Aether, so trennt sich dieselbe ebenfalls in zwei Schichten, deren untere fast ganz aus milchsaurem Kalk besteht, der Hauptbestandtheil der oberen ist aber Kreatinin. Destillirt man nämlich den Aether von der leichteren Schicht ab und dampft den Rückstand bis zur Sirupsconsistenz ein, so erstarrt die Flüssigkeit zu Kreatininkrystallen, welche man durch Waschen mit Alkohol rein erhält. Diesen Resultaten zufolge ist es unzweifelhaft, dass das Kreatinin schon fertig gebildet im Organismus vorkomme; wäh-

Digitized by Google

rend des kurzen Erhitzens konnte es sich durch die Einwirkung der freien Säure auf das Kreatin nicht bilden, weil das Kreatinin selbst im neutralisirten Harne vorkommt und das Kreatin ferner in nicht zu starken Mineralsäuren aufgelöst und damit ohne Veränderung gekocht werden kann. In Folge dieser Resultate lässt sich seine Darstellungsart darin vereinfachen, dass man nur die Mutterlauge von den inosinsauren Salzen abzudampfen und den Rückstand mit Alkohol auszuziehen braucht, um das Kreatinin in Auflösung zu erhalten; die weingeistige Lösung wird mit Zinkchlorür versetzt, wobei die Chlorzinkverbindung niederfällt.

Milchsäure. Die abgedampfte Mutterlauge von den inosinsauren Salzen giebt beim Behandeln mit Alkohol alle milchsauren Salze an denselben ab. Trennt man die Alkohollösung von dem darin unlöslichen Theile und verdampft den Alkohol, so bleibt ein gelber Sirup zurück, der nach mehreren Tagen zu einer weichen, krystallinischen Masse erstarrt. Diese besteht aus Kreatin, Kreatinin, dem Kalisalz einer von der Inosinsäure verschiedenen Säure, welche mit einer grösstentheils aus milchsaurem Kali bestehenden Mutterlauge umgeben sind. Man mischt diese Masse mit einem gleichen Volumen verdünnter Schwefelsäure oder mit einer Auflösung von Oxalsäure und versetzt das Gemisch mit dem 3—4fachen Volumen Alkohol, wodurch das schwefel- oder oxalsaure Kali gefällt wird, während Milchsäure in Auflösung bleibt; man vermischt diese mit Aether, scheidet die Lösung durch Filtration von dem Absatze, destillirt den Aether und Alkohol ab und concentrirt den Rückstand bis zur Sirupsconsistenz. Den Sirup vermischt man mit einem halben Volumen Weingeist und 5 Volumen Aether, wodurch man eine Auflösung von Milchsäure in Aether erhält. Hieraus stellt man nach dem Abdampfen des Aethers milchsauren Kalk dar, welchen man durch Umkrystallisiren reinigt. Nach diesem Verfahren kann man aus allen Fleischsorten, ausgenommen dem der Fische, Milchsäure darstellen; bei diesem muss man die Fleischflüssigkeit bis zur Sirupsconsistenz abdampfen und mit einer Gerbsäurelösung vermischen, wodurch ein gelblich-weisser Niederschlag entsteht; die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird ferner wie oben behandelt. Die aus den Resultaten der Analyse hervorgehende Formel $C_6 H_5 O_5$ bewies zur Genüge, dass die im Organismus der Thiere vorkommende stickstofffreie Säure Milchsäure ist.

Digitized by Google

Die unorganischen Bestandtheile der Fleischflüssigkeit. Dieselben machen nach Chevreul mehr als den vierten Theil sämmtlicher Bestandtheile der Fleischbrühe aus; von den durch Einäscherung erhaltenen Salzen lösten sich 81 p. C. in Wasser, der unlösliche Theil bestand aus 5,77 phosphorsaurem Kalk und 13,23 Bittererde; die alkalischen Salze sind daher der Hauptbestandtheil der Fleischflüssigkeit. Die löslichen Bestandtheile sind nach dem Verf. phosphorsaure Alkalien und Chlormetalle. Die phosphorsauren Salze sind in der Asche der Fleischflüssigkeit der Ochsen, Pferde, Füchse und Rehe zweibasisch und dreibasisch, vom Huhne enthalten sie neben zweibasischem auch noch eine geringe Menge einbasisch-phosphorsaures Salz. Alles Alkali in der Asche der Fleischflüssigkeit der vier erstgenannten Thiere ist nicht hinreichend, um die darin enthaltene Phosphorsäure in das dreibasische Salz überzuführen. Da nun die organischen Säuren, Milchsäure, Inosinsäure u. s. w. zusammengenommen, nicht hinreichen, mit den darin enthaltenen Basen, dem Kali und Kreatinin, neutrale Salze zu bilden, so muss die saure Reaction der Fleischflüssigkeit durch die mit den Alkalien gebildeten sauren Salze der Phosphorsäure, Milchsäure, Inosinsäure bedingt sein. Die Säuren theilen sich in die Alkalien; nimmt man an, dass die eine Säure in der Fleischflüssigkeit zunimmt, so muss die Menge der andern in freiem Zustande wachsen; eben so wird, wenn die Menge der einen freien Säure vermindert wird, das Verhältniss der andern abnehmen und sich ein neuer Gleichgewichtszustand einstellen; durch das Austreten von Milchsäure wird demnach, da die Menge der Phosphorsäure hinreichend ist, alles Alkali zu sättigen, ein neutrales phosphorsaures Salz und mit dem Austreten von Phosphorsäure ein neutrales milchsaures Salz und freies Alkali entstehen müssen.

Nimmt man nun aus der Fleischflüssigkeit alle organischen Säuren hinweg, so hat das zurückbleibende phosphorsaure Salz eine alkalische Reaction; eben so, wenn die Phosphorsäure hinweggenommen wird, reagiren die zurückbleibenden Salze der organischen Säuren alkalisch. Sind die Säuren des Magens, welche aus dem Blute kommen, dieselben wie die der Fleischflüssigkeit, so muss das Blut während der Verdauung alkalischer als im Normalzustande sein; soll es nun auf seinen natürlichen Zustand zurückgeführt werden, so muss es von den Muskeln eine der

Digitized by Google

verlornen Menge an Säure gleiche wieder erhalten, oder das überschüssige Alkali muss den Muskeln zugeführt oder durch die Nieren secernirt werden. Da die Function der Nieren in der Erhaltung eines Gleichgewichtszustandes in der Beschaffenheit der Bestandtheile des Blutes besteht, so war es von besonderer Wichtigkeit, den Harn auf Milchsäure zu untersuchen; aber weder im Harne gesunder Männer, noch in gefaultem Harne liessen sich Milchsäure oder solche Substanzen, die durch Fäulniss in Milchsäure übergehen können, nachweisen; daraus folgt, dass die Milchsäure in dem Organismus als Respirationsmittel dient, und dass Zucker, Amylon und andre Stoffe, welche in Milchsäure überzugehen vermögen, sich im Blute in milchsaure Salze verwandeln. Bei Vergleichung der unorganischen Bestandtheile der Fleischflüssigkeit mit denen des Blutes ergiebt sich der Umstand, dass erstere Kalisalze, Chlorkalium, aber nur Spuren von Chlornatrium enthalten, während sich im Blute Natronsalze, aber nicht wesentlich Kalisalze finden. In der Asche vom Blut und der Flüssigkeit des Fleisches finden sich:

		Kali im Blute.	Kali im Fleische.
Auf 100 Theile Natron im	Huhn	40,8	381
	Ochsen	5,9	279
	Pferde	9,5	285
	Fuchse	—	214
	Hechte	—	497.

Allgemeine Resultate. Der Verfasser zieht aus vorstehenden Untersuchungen mehrere Schlüsse, bezüglich einer künftigen Chemie der Nahrungsmittel; wir theilen daraus nur das Wichtigste mit. Das Fleisch wird durch's Kochen wesentlich verändert, indem nach der Dauer des Kochens eine mehr oder weniger vollständige Scheidung der löslichen von den unlöslichen Bestandtheilen eintritt. Die Fleischbrühe enthält lösliche phosphorsaure Alkalien, milchsaure, inosinsaure Salze, phosphorsaure Talkerde und nur Spuren von phosphorsaurem Kalke, während das gekochte Fleisch vorzugsweise phosphorsauren Kalk und Bittererde enthält. In dem Verhältnisse nun, als man dem Fleische durch Kochen seine Bestandtheile entzog, wird es untauglich, das Fleisch im Organismus zu ersetzen. Wird gehacktes Fleisch mit kaltem Wasser ausgezogen, so löst sich sämmtliches Albumin auf und das zurückbleibende Fibrin giebt beim Kochen eine geschmacklose Brühe. Das gebratene Fleisch ver-

Digitized by Google

dankt seine Eigenschaften seinen durch die Hitze veränderten löslichen Bestandtheilen; ausgekochtes Fleisch nimmt mit einem bis zum Dunkelbraunwerden erhitzten Auszug von frischem Fleisch durch kaltes Wasser alle Eigenschaften des gebratenen Fleisches an. Etwas Milchsäure (z. B. Sauerkraut) oder Chlorkalium erhöht das Pikante des Fleischbrühgeschmacks, während eine alkalische Flüssigkeit oder der Zusatz von Blut denselben fade macht. Am geeignetsten wird das Fleisch zur Nahrung zubereitet, indem man dasselbe einige Minuten lang in siedendes Wasser taucht und dann so viel kaltes Wasser hinzufügt, dass die Temperatur auf 70—74° sinkt, und es einige Stunden in solchem Wasser erhält; dadurch wird zuerst das Albumin coagulirt, das eine Hülle bildet, welche das Eindringen des Wassers in das Innere verhindert. Für die Darstellung der Fleischbrühe ist es umgekehrt am besten, das Fleisch mit kaltem Wasser zu übergiessen und es dann allmählig zum Sieden zu bringen; auf diese Weise wird das Albumin ausgezogen und das Fleisch bleibt geschmacklos und unbrauchbar zurück. Die Annahme, dass eine Haupteigenschaft der Fleischbrühe von der gelösten Leimsubstanz abhänge, ist durchaus unwahr, da die Quantität der gelösten Leimsubstanz in einer guten Fleischbrühe nicht in Betracht kommen kann. Unter den günstigsten Umständen erhält man aus 1000 Grm. Ochsenfleisch:

			Durch Kochen	
In kaltem Wasser löslich	60	}	geronnenes Albumin	29,5
„ „ „ unlöslich	170	}	in der Lösung	30,5
Fett	20	}	Leimsubstanz	6,00
Wasser	750	}	Faser	164,00.

Aus 1000 Grm. Hühnerfleisch löst kaltes Wasser 80 Grm. Substanz, aus 47 Grm. Albumin und 33 Grm. in der siedenden Flüssigkeit aufgelöster Substanz bestehend. Die Bestandtheile, welche den Geschmack der Fleischbrühe bedingen, sind schon fertig in dem Fleische vorhanden. Ein in der Kälte bewerkstelligter wässriger Fleischauszug giebt beim Abdampfen ein wässriges Extract, von dem ½ Unze hinreicht, um 1 Pfd. Wasser in eine starke Fleischbrühe zu verwandeln. Dieses Extract ist nicht mit den sogenannten Bouillontafeln zu verwechseln, die fast nur aus Leim bestehen. 32 Pfd. Ochsenfleisch geben 1 Pfd. dieses Extractes. Wenn die Erfahrungen der Militärärzte mit denen von Parmentier übereinstimmen, „dass das trockne

Digitized by Google

Fleischextract im Gefolge eines Truppencorps den schwerverwundeten Soldaten ein Stärkungsmittel darbietet, welches mit etwas Wein seine durch einen grossen Blutverlust erschöpften Kräfte augenblicklich hebt und ihn in den Stand setzt, den Transport in das nächste Hospital zu ertragen," so scheint es dem Verfasser Gewissenssache, diesen Vorschlag der Aufmerksamkeit der Regierungen zu empfehlen.

An diese Abhandlung schliesst sich ein Aufsatz von Gregory (Ann. d. Chem. u. Phys. LXIV, 100) über den Gehalt einiger Fleischsorten an *Kreatin;* er fand in 1000 Th.

Hühnerfleisch	3,21 u. 2,9
Ochsenherzenfleisch	1,375 u. 1,41
Kabeljaufleisch	0,935
Taubenfleisch	0,825
Rochenfleisch	0,607.

Aus 7 Pfd. Fleisch erhielt der Verfasser etwas mehr wie 4 Grm. *inosinsauren Baryt.*

XXXIII.

Chemische Untersuchungen über das Blut.

Von

Poggiale,

Professor der Chemie am Militärhospitale zu Lille.

(Compt. rend. XXV, 110.)

Bei meinen Blutanalysen habe ich die Methode von Figuier *), ein wenig modificirt, angewendet. Wenn ich dieses Verfahren anwenden konnte, um das Blut der Säugethiere zu untersuchen, so musste ich bei denen mit elliptischen Blutkörperchen ein anderes aufsuchen. Wenn man 50—60 Grammen Blut von einem Huhn oder einer Taube mit dem 3—4fachen einer Lösung von

*) D. Journ. Bd. XXXIII, 432 ff.

Digitized by Google

schwefelsaurem Natron von 18° B. (1,1414 spec. Gew.) mischt, so wird die Mischung so schleimig und fadig, dass es unmöglich ist, sie zu filtriren. Die durchgehende Flüssigkeit ist etwas gefärbt und erstarrt nach wenigen Stunden zu einer durchsichtigen Gallerte. Das schwefelsaure Natron verändert sichtlich die elliptischen Blutkörperchen, wovon man sich durch das Mikroskop überzeugen kann.

Eine Auflösung von Zucker hält die elliptischen Körperchen eben so auf dem Filter zurück, wie eine Lösung von schwefelsaurem Natron die runden Körperchen. Die durchgehende Flüssigkeit lässt kein einziges Körperchen entdecken; die auf dem Filter sind ganz unversehrt.

Herr Plouviez stellte eine Untersuchung darüber an, ob eine gewisse Quantität Kochsalz, der Nahrung des Menschen oder des Thieres beigemischt, das Gewicht des Individuums ändere? Ich untersuchte das Blut derselben, und da Herr Plouviez zahlreiche Versuche an sich selbst anstellte, so konnte ich vier Analysen ausführen mit Blut desselben.

Herr Plouviez ist robust, von guter Gesundheit; er fügte täglich seiner Nahrung, drei Monate lang, 10 Grm. Kochsalz hinzu. Die Tabelle enthält die Zusammensetzung des Blutes vor und nach dem Genusse des Kochsalzes. Nimmt man die normale Zusammensetzung nach den Analysen des Herrn Lecanu im Mittel, so sieht man, dass die Zahlen der ersten Columne sich häufig denen des Hrn. Lecanu nähern.

Vergleicht man die erste und zweite Columne, so ersieht man leicht beträchtliche Differenzen. Bei gewöhnlicher Nahrung fand man 779,24 Wasser, 130,08 Körperchen, 9,33 Salze, 4,40 Kochsalz. Nach dem Genusse des Kochsalzes findet man: 767,60 Wasser, 143,0 Körperchen, 11,84 Salze, 6,10 Kochsalz.

Die Thiere, welche dem Versuche unterworfen waren, befanden sich im wohlgenährten Zustande und im besten Wohlsein. Die Zahlen sind das Mittel aus drei Analysen.

Digitized by Google

Substanzen.	Mensch. Vor dem Genuss des Kochsalzes.	Mensch. Nach dem Genuss des Kochsalzes.	Ochse.	Kuh.	Kalb.	Hammel.	Kaninchen.	Hund.	Katze.	Huhn.	Taube.
Wasser	779,92	767,60	796,07	788,16	835,62	798,00	831,00	798,00	812,00	785,00	795,00
Körperchen	130,09	143,00	123,15	126,17	92,50	102,00	91,50	126,00	109,22	150,33	143,21
Albumin	77,43	74,00	65,49	67,20	55,30	85,04	63,82	63,00	64,12	47,15	48,10
Fibrin	2,10	2,25	5,36	6,34	4,10	3,22	3,20	2,23	2,19	5,08	5,07
Fett	1,13	1,31	2,20	2,17	1,28	1,76	1,63	2,31	2,13	2,34	1,70
Salze, Extractivstoffe	9,33	11,84	8,73	9,96	11,20	9,98	8,85	8,46	10,34	9,11	8,92
In Wasser lösliche Stoffe:											
Chlorkalium u. Natrium	4,67	6,40	4,66	4,79	6,08	5,73	4,60	4,41	5,62	4,95	5,39
Chlorcalcium	—	—	0,20	0,17	0,31	0,15	0,27	0,18	0,33	0,12	0,18
phosphorsaures Natron	1,37	1,68	0,76	0,83	1,09	1,02	0,82	0,83	0,93	0,83	0,78
schwefelsaures Natron	0,44	0,42	0,60	0,32	0,84	0,63	0,59	0,52	0,71	0,36	0,27
kohlensaures Natron u. Kali	0,48	0,56	0,40	0,86	0,37	0,32	0,42	0,31	0,46	0,38	0,18
In Wasser unlösliche Stoffe:											
Phosphorsaurer Kalk	0,67	0,72	0,50	0,96	0,83	0,69	0,52	0,53	0,67	1,23	1,09
Eisenoxyd	1,26	1,50	1,25	1,43	1,11	1,06	0,97	1,45	1,23	0,75	0,62
kohlensaurer u. schwefelsaurer Kalk	0,34	0,38	0,20	0,40	0,27	0,18	0,30	0,12	0,20	0,29	0,17
Verlust	0,10	0,18	0,16	0,20	0,30	0,20	0,43	0,11	0,19	0,19	0,24
	9,33	11,84	8,73	9,96	11,20	9,98	8,85	8,46	10,34	9,10	8,92.

Digitized by Google

Hr. Plouviez bemerkt (ebend. *p. 113*), dass er das Kochsalz mit vielem Nutzen bei Scrofeln, Chlorose, Anämie u. s. w. gegeben habe; es sei ein stärkendes Mittel, welches das Blut kräftig modificire.

Die Analysen von Poggiale zeigen, dass man durch die chemische Analyse im Stande ist, die Ursache der Wirkung zu erkennen. Im Allgemeinen werden 2 Grm. in einem Glase Milch oder Haferschleim, 3 bis 6 Mal im Tage, gereicht.

XXXIV.

Ueber die Zusammensetzung des Bluts der neugeborenen Thiere.

Von

Poggiale.

(Compt. rend. XXV, 198.)

Es fragt sich, ob das Blut der Neugeborenen reicher sei als das der Erwachsenen? ob die Zahl der Blutkügelchen grösser sei bei jenen oder diesen? Ungeachtet der Untersuchungen von Denis sind die Meinungen der Chemiker und Physiologen über diesen Punct noch nicht bestimmt. Ich habe daher geglaubt, es würde von grossem Interesse sein, durch vergleichende Analysen und mit Hülfe der von mir früher angewendeten Methode den Einfluss des Alters auf die Zusammensetzung des Bluts zu bestimmen.

Bei dem Menschen ist der Reichthum an festen Bestandtheilen und namentlich der Blutkügelchen in den ersten Lebensstunden nach meinen Versuchen nicht zweifelhaft. Da ich das Blut des Fötus nicht analysiren konnte, so suchte ich zu erfahren, ob die Menge des Wassers und der festen Substanzen nicht wechselten in dem Placentar-Blute und dem der Neugeborenen. Die Versuche zeigten, dass diess nicht der Fall sei.

Digitized by Google

	Placentar-Blut aus der Nabelschnur.		Fötus-Blut aus der Nabelschnur.	
	Feste Bestandth.	Wasser.	Feste Bestandth.	Wasser.
1.	248,31	751,69	246,00	754,00
2.	237,55	762,45	236,25	763,75
3.	280,42	719,58	276,33	723,67.

Die Zusammensetzung des Placentar-Bluts wurde aus drei Analysen im Mittel folgende gefunden:

Zusammensetzung des Placentar-Bluts.

Wasser	744,25
Körperchen	172,15
Fibrin	1,90
Albumin	69,26
fette Substanzen	2,15
Salze und Extractivstoffe	10,31
	1000,00.

In Wasser lösliche Salze:

Chlornatrium	5,06
Chlorkalium	0,33
Chlorcalcium	0,12
phosphorsaures Natron	1,06
kohlensaures Kali	0,18
kohlensaures Natron	0,21
schwefelsaures Natron	0,45
Verlust	0,27

In Wasser unlösliche Salze:

Phosphorsaurer Kalk	0,44
Eisenoxyd	1,99
kohlensaurer u. schwefelsaurer Kalk	0,20
	10,31.

Das Blut des Fötus ist etwas wässriger wie das der Erwachsenen.

Es ist sehr reich an Körperchen, wie an Fibrin.

Die Menge des Fettes und des Eiweisses scheint dieselbe bei Erwachsenen und Neugeborenen.

Das Eisenoxyd ist beträchtlicher bei diesen als jenen.

Unter allen Thieren, die ich untersuchte, fand ich, dass allein die jungen Hunde eine bedeutende Menge von Körperchen im Blute führen; das Mittel davon betrug 162,30. Bei den andern Thieren finden sich weniger feste Bestandtheile und Körperchen als bei den Erwachsenen; doch ist das relative Verhältniss der Körperchen gegen die übrigen festen Bestandtheile im-

Digitized by Google

mer etwas gesteigert, die Menge des Fibrins ist immer sehr gering.

Folgende Tabelle enthält die Zusammensetzung des Bluts einiger Neugeborenen:

Name des Thiers.	Alter.	Wasser.	Feste Bestandth.
Hund	1 Stunde	768,54	231,46
,,	24 ,,	771,70	228,30
,,	48 ,,	775,50	224,50
Katze	2 ,,	865,15	134,75
,,	6 ,,	863,82	136,18
,,	48 ,,	844,16	155,86
,,	8 Tage	831,73	167,27
Kaninchen	3 Stunden	844,09	155,91
,,	24 ,,	837,13	162,87
,,	48 ,,	833,92	166,08
Taube	3 ,,	820,24	179,76
,,	24 ,,	819,61	180,39
,,	70 ,,	810,14	189,86.

Name des Thiers.	Alter.	Wasser.	Kügelchen.	Eiweiss.	Fibrin.	Salze und Extractivst.
Katze	3 Stunden	864,32	82,92	40,20	1,73	9,23
,,	24 ,,	862,48	84,20	42,31	1,69	9,32
Kaninchen	3 ,,	842,20	90,18	56,86	2,15	8,61
,,	24 ,,	839,63	91,26	58,10	2,21	8,70
Taube	3 ,,	822,30	130,14	35,94	3,07	8,55
,,	24 ,,	816,32	134,21	37,79	3,42	8,26
Hund	1 ,,	768,54	165,08	56,67	1,73	7,98
,,	24 ,,	771,70	163,33	55,29	1,71	8,07
,,	48 ,,	775,50	158,50	56,20	1,98	7,82.

Ich muss daran erinnern, dass Andral, Gavarret und Delafond beobachtet haben, dass bei 5 Lämmern, welche zwischen 3 und 96 Stunden alt waren, der Faserstoff sich durch seine geringe Menge auszeichnete, während im Verhältniss dagegen die Kügelchen in grösserer Menge vorhanden waren.

Die Vermehrung der Körperchen in dem Blute der Neugeborenen ist kein allgemeines Gesetz, wie man wohl hätte glauben können.

Digitized by Google

XXXV.

Ueber die Einwirkung eines Gemenges von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure auf einige organische Stoffe.

Von

A. Cahours.

(Compt. rend. XXIV, 553.)

Die merkwürdige Bildung des Pyroxylins durch die Einwirkung eines Gemisches von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure auf die Holzfaser, wie die leichte Bildung des Binitro-Benzens, die Hofmann durch eine ganz ähnliche Mischung hervorgebracht, veranlassten mich, den Salicylholzäther und die Salicylsäure ähnlichen Reactionen zu unterwerfen, wie auch verschiedene Verbindungen, welche zur Benzoyl-, Anisyl- und Cuminyl-Reihe gehören.

Lässt man Salicylholzäther tropfenweise in ein Gemenge von gleichen Gewichtstheilen rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure fallen, indem man sorgsam die Gefässe kalt hält, so bekommt man eine orangefarbene, völlig durchsichtige Flüssigkeit. Verdünnt man die Flüssigkeit mit dem Achtfachen an kaltem Wasser, so erhält man eine schöne gelbe Masse, welche sich selbst in kochendem Wasser kaum auflöst, jedoch in Alkohol und Aether, aus denen sie in Form weisser, etwas gelblicher Nadeln herauskrystallisirt. Die Zusammensetzung dieser neuen Verbindung ist gefunden worden zu:

$$C_{16}H_6O_6,\ 2(NO_4) \qquad C_{14}H_5O_5,\ C_2H_3O = C_{16}H_8O_6.$$

Es ist also salicylsaures Methyloxyd, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff ersetzt sind durch 2 Aeq. (NO_4). Durch eine länger fortgesetzte Einwirkung entsteht ein zweiter Stoff, welcher durch die Formel:

$$C_{16}H_5O_6,\ 3(NO_4)$$

dargestellt wird. Mit Kali behandelt, zerlegen sich beide Stoffe

Digitized by Google

und bilden eine der Pikrinsäure isomerische Verbindung, welche sich jedoch von dieser durch alle ihre Eigenschaften unterscheidet.

Die Anissäure ist isomerisch mit dem salicylsauren Methyloxyd; durch die Einwirkung der Salpetersäure allein giebt sie Anissalpetersäure, dem indigsauren Methyloxyd isomer; mit der Salpeterschwefelsäure bildet sich eine Trinitranissäure:

$$C_{16} H_5 O_6 \\ 3(NO_4),$$

welche isomerisch ist mit dem trinitrosalicylsauren Methyloxyd; diese Säure liefert mit den Basen, besonders dem Kali und Ammoniak, sehr schöne Salze.

Wird Benzoësäure bei gelinder Hitze mit der 12—15fachen Menge von Salpeterschwefelsäure behandelt, so erhält man eine krystallisirte Verbindung, welche besteht aus

$$C_{14} H_4 O_4 \\ 2(NO_4),$$

Binitrobenzoësäure.

Wird Cuminsäure mit rauchender Salpetersäure behandelt, so scheidet 1 Aeq. Wasserstoff aus, gegen 1 Aeq. NO_4, welches eintritt; so entsteht die Nitrocuminsäure

$$C_{20} H_{12} O_4 \qquad C_{20} H_{11} O_4 \\ (NO_4).$$

Wendet man statt der rauchenden Salpetersäure die Salpeterschwefelsäure an, so verliert die Cuminsäure 2 Aeq. Wasserstoff gegen 2 Aeq. NO_4, und

$$C_{20} H_{10} O_4 \\ 2(NO_4)$$

Binitrocuminsäure entsteht.

Die Salicylsäure giebt, mit Salpeterschwefelsäure behandelt, zuerst Indigosäure, sobald man nur sorgfältig die Masse kalt hält. Erhöht sich die Temperatur, so tritt eine stürmische Reaction ein und man erhält schliesslich Pikrinsäure; hierbei entwickelt sich Kohlensäure.

Durch die Salpeterschwefelsäure kann man in wenigen Minuten Deville's Benzoën in Binitrobenzoën verwandeln:

$$C_{14} H_8 \qquad C_{14} H_6 \\ 2(NO_4).$$

Deville erhielt diese Verbindung durch anhaltendes Sieden

Digitized by Google

des Benzoens mit grossem Ueberschuss von concentrirter Salpetersäure.

Wird Mesitylen (Oenol) $C_6 H_4$ mit Salpeterschwefelsäure behandelt, so erhält man unmittelbar und ohne Temperatur-Erhöhung eine krystallinische Substanz, welche schon bei gelinder Wärme sublimirbar ist und sehr schöne weisse Nadeln bildet. Diese neue Verbindung besteht aus:

$$C_6 H_3$$
$$N O_4.$$

Die Salpeterschwefelsäure giebt mit den meisten organischen Verbindungen bestimmte neue Stoffe, welche mehr Untersalpetersäure enthalten, als wenn Salpetersäure allein auf sie eingewirkt hätte. Bei allen Stoffen, die ich untersucht habe, schied sich für die Aufnahme eines Aequivalents $N O_4$ ein Aequivalent Wasserstoff aus.

Wird Salpetersäure mit einem Kohlenwasserstoff

$$C_m H_n$$

in Berührung gebracht, so bildet sich

$C_m H_{n-1}, N O_4$; $C_m H_{n-2}, 2 N O_4$; $C_m H_{n-3}, 3 N O_4$.

Die Verbindungen

Nitrobenzen	$C_{12} H_5 N O_4$
Nitrobenzoën	$C_{14} H_5 N O_4$
Nitronaphtalen	$C_{20} H_7 N O_4$

u. s. w. können natürlich keine Salpetersäure enthalten. Bei der Substitution von H durch $N O_4$ muss nothwendiger Weise eine Wasserbildung stattgefunden haben.

Denn

$$C_m H_n + N O_5 = C_m H_{n-1} N O_4 + H O.$$

Dieses Wasser verbindet sich mit der überschüssigen Salpetersäure und schwächt dieselbe; die Schwefelsäure nimmt das Wasser auf und somit kann die noch freie und concentrirte Salpetersäure auf die vorher gebildete Substanz einwirken.

Lässt man rauchende Salpetersäure und Salpeterschwefelsäure auf Cumen einwirken, so erhält man Nitrocumen und Binitrocumen.

Werden diese mit Schwefelammonium behandelt, so erhält man zwei Basen, Cumin und Nitrocumin, welche mit Säuren schön krystallisirbare Salze bilden.

Digitized by Google

XXXVI.

Ueber ein neues chlorhaltiges, aus der holländischen Flüssigkeit entstehendes Product.

Von

Isidor Pierre.

(Ann. de Chimie et de Phys. Déc. 1847, p. 439.)

Zu verschiedenen Zeiten beschäftigten sich die Chemiker mit der Untersuchung der Eigenschaften der interessanten Flüssigkeit, die durch Einwirkung des Chlors auf ölbildendes Gas in zerstreutem Lichte entsteht.

Dumas, Liebig, Laurent und Regnault machten diesen Körper zum Gegenstande ihrer Untersuchungen. Regnault veröffentlichte eine umfassendere Abhandlung über die Einwirkung des Chlors auf die holländische Flüssigkeit und über den Einfluss einer weingeistigen Kalilösung auf diese verschiedenen chlorhaltigen Producte.

Ungeachtet der Arbeiten dieser ausgezeichneten Chemiker bot die Geschichte der chlorhaltigen Producte immer noch eine Lücke dar; die Verbindung C_4HCl_5, welche dem vierfach gechlorten Chloräther Regnault's entspricht, war bis jetzt noch nicht isolirt dargestellt worden.

Der Zweck meiner Untersuchung war, die vorzüglichsten physikalischen Eigenschaften der isomeren Flüssigkeiten und der flüssigen Verbindungen, die auseinander durch Substitution entstehen, zu vergleichen; zu diesem Zwecke stellte ich Versuche an, um das ursprüngliche Product darzustellen und dann in doppelter Beziehung zwei vollkommen parallele Reihen untersuchen zu können.

Diese Verbindung war noch in anderer Beziehung interessant; Regnault und Laurent fanden, dass eine weingeistige Kalilösung der holländischen Flüssigkeit und den von derselben abgeleiteten gechlorten Producten die Elemente von einem Aequivalent Chlorwasserstoffsäure entziehe und eine neue Reihe von

Digitized by Google

Verbindungen bilde, die Laurent von dem Kohlenwasserstoff *in maximo* als Kerntypus ableitete.

Wenn die neue Verbindung $C_4 H Cl_5$ unter demselben Einflusse eine Reaction derselben Ordnung gäbe, so müsste man nothwendigerweise auf das Kohlenstoffchlorür $C_4 Cl_4$ oder die Chloräther ose von Laurent zurückkommen.

Die Darstellung der Verbindung $C_4 H Cl_5$ bietet keine Schwierigkeit dar, wenn man nur mit einer beträchtlichen Menge der Substanz arbeitet; fast unmöglich wird es hingegen, eine nur geringe Quantität in reinem Zustande zu erhalten, wenn man eine bis zwei Unzen der Substanz anwendet; ohne Zweifel liegt es in diesem Umstande, dass sich dieser Körper bis jetzt der Untersuchung der Chemiker entzog.

Ich benutzte folgende Darstellungsart:

In eine Flasche, die 400—500 Grm. holländischer Flüssigkeit enthielt, welche mit einer Wasserschicht von einigen Centimetern bedeckt war, leitete ich im Sonnenlichte 10—12 Stunden lang einen starken Strom von Chlorgas. Ich gebrauchte dabei die Vorsicht, den Ballon gut abzukühlen, da sich besonders im Anfange der Reaction die Flüssigkeit stark erwärmt.

Durch Abgiessen wird das rohe gechlorte Product von dem darüber schwimmenden sauren Wasser getrennt und in einer mit einem Thermometer versehenen Tubulatretorte vorsichtig destillirt; die Destillation wird fortgesetzt, bis das Thermometer 145° zeigt, darauf wird die Vorlage gewechselt und das unter 145° condensirte Product von Neuem der Einwirkung des Chlors unterworfen. Die Destillation wird bis zu ungefähr 160° fortgesetzt.

Das zwischen 145 und 160° aufgefangene Product wird wiederholt destillirt, mit der Vorsicht, die ersten und die letzten Tropfen des jedesmaligen Destillates bei Seite zu setzen. Bei jeder neuen Destillation rücken die Grenzen, zwischen welchen der Siedepunct der Flüssigkeit variirt, immer mehr zusammen.

Nach einer gewissen Anzahl von Destillationen endlich bleibt der Siedepunct während der Dauer der Destillation constant und die Flüssigkeit kann als rein angesehen werden; es bleibt nicht die geringste Spur von Kohlenstoffsesquichlorür in der Retorte zurück, selbst wenn bei der Destillation die grösste Vorsicht angewendet wurde. Ferner ist an der Flüssigkeit der unange-

Digitized by Google

nehme Geruch dieser Chlorverbindung nicht mehr wahrzunehmen.

Bemerkt man, trotz dieser Behandlung, an der Flüssigkeit eine schwache saure Reaction, so genügt es, dieselbe mit Wasser zu waschen, um jede Spur von Chlorwasserstoffsäure zu entfernen, und sie darauf über frischgeschmolzenem Chlorcalcium zu destilliren.

Die Verbindung C_4HCl_5 ist bei 0° noch flüssig, siedet bei 153,8° bei einem Barometerstand von 763,35 Millimeter und hat ein specifisches Gewicht von 1,662. Ihr Geruch ist angenehm und einigermaassen dem des Honigs ähnlich; ihr Geschmack ist süss und brennend, weniger jedoch als der der holländischen Flüssigkeit $C_4H_4Cl_2$.

Eben so wie die meisten gechlorten, von organischen Substanzen abgeleiteten Verbindungen giebt die in Rede stehende Flüssigkeit mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag.

Die Verbindung C_4HCl_5 gehört in Bezug auf die Dichtigkeit ihres Dampfes zu derselben Molecülargruppe wie die andern Glieder der Reihe, die sie vervollständigt, denn C_4HCl_5 entspricht 4 Volumen Dampf, wie aus folgendem Versuch hervorgeht:

Temperatur der Luft in der Wage	18°
Barometerstand	764,0 Millimeter,
Temperatur des Dampfes	208,6°
Gewichtszunahme des mit Dampf gefüllten Ballons	0,867 Grm.
Inhalt des Ballons	200,5 Cubikcentimeter,
zurückgebliebene Luft	0,8 „

Daraus folgt für das specifische Gewicht des Dampfes 7,087.

Nimmt man an, dass die Formel C_4HCl_5 4 Volumen Dampf entspricht, so findet sich durch Berechnung die Zahl 7,101.

Die Analyse dieser Substanz gab folgende Resultate:

1) 0,435 Grm. wurden mit Kalk zersetzt und brauchten zur vollständigen Ausfällung des Chlors 1,16229 Silber einer mit der grössten Sorgfalt titrirten Normalflüssigkeit.
2) 0,5125 derselben Substanz bedurften einer Menge titrirter Flüssigkeit, die 1,36524 Silber entsprach.

Digitized by Google

3) 0,918 derselben Substanz gaben 0,050 Wasser und 0,3955 Kohlensäure.

Vergleichen wir diese Resultate der Analyse mit den nach der Formel $C_4 H Cl_5$ berechneten, so finden wir:

	I.	II.	III.	Berechnet.
Kohlenstoff	—	—	11,75	11,87
Wasserstoff	—	—	0,60	0,49
Chlor	87,11	87,45	—	87,64.

Da die Existenz und die Natur dieser Verbindung eben so wie ihre Analogie, in Bezug auf ihre Verdichtungsart, mit den Producten der vorhergehenden Reihe ausser Zweifel gesetzt war, bleibt noch die Einwirkung einer weingeistigen Kalilösung auf dieselbe zu untersuchen übrig.

Die Reaction ist äusserst heftig und schnell; obgleich ich weniger als drei Grammen der Substanz anwendete, war die in Folge der Reaction entwickelte Wärme so heftig, dass ich die Retorte, in welcher ich die Mischung vorgenommen hatte, nicht in der Hand halten konnte. Die Mischung hatte einen Geruch, in welchem ich den des Kohlenstoffchlorürs $C_4 Cl_4$ zu erkennen glaubte.

Obgleich ich hätte annehmen sollen, dass durch die bedeutende Wärmeentwickelung und durch den reichlichen Absatz von Chlorkalium die freiwillige Reaction vollständig vor sich gegangen sei, destillirte ich dennoch, um so wenig als möglich an Substanz zu verlieren, die Mischung fast bis zur Trockne ab.

Als ich zu der in der Vorlage verdichteten weingeistigen Flüssigkeit Wasser im Ueberschusse brachte, schied sich unmittelbar darauf eine sehr dichte Flüssigkeit aus, die den charakteristischen Geruch des Kohlenstoffchlorürs zeigte; sie wurde mit destillirtem Wasser gewaschen, durch Abgiessen von dem Wasser getrennt und nach Digestion mit Chlorcalcium während einiger Stunden destillirt; die zuerst und zuletzt übergehenden Tropfen wurden bei Seite gestellt.

Die Gesammtmenge der Flüssigkeit ging bei 125° über. (Das Kohlenchlorür siedet bei 123,9°.)

Diese Flüssigkeit war vollkommen hell und neutral, ihr specifisches Gewicht betrug ungefähr 1,5 (Regnault fand 1,6). Diese Differenz lässt sich leicht durch den Umstand erklären, dass die geringe Quantität, die ich erhielt, mir nicht erlaubte, eine genaue Bestimmung vorzunehmen.

Digitized by Google

Bei der Analyse dieser Substanz erhielt ich folgende Resultate:

1) 0,670 Grm. Substanz, mit Kalk zersetzt, gaben 2,300 Chlorsilber, entsprechend 84,91 p. C. Chlor.

Die Formel:

$$C_4\ Cl_4$$

verlangt 85,52 p. C.

2) 0,410 Grm. derselben Substanz gaben 1,408 Grm. Chlorsilber, entsprechend 84,94 p. C. Chlor.

3) 0,567 Grm. Substanz gaben 0,005 Wasser, entsprechend 0,09 p. C. Wasserstoff, das ohne Zweifel von dem Verbrennungsapparate herrührte.

Ein Unfall, während des Wägens des Kaliapparates, verhinderte mich, den Kohlenstoff zu bestimmen, und der Mangel an Substanz, die Analyse zu wiederholen.

Ich glaube jedoch, dass die gefundenen Zahlen hinreichend sind, um die Identität des gefundenen Körpers mit dem Kohlenchlorür festzustellen.

Die Reihe der gechlorten, von der holländischen Flüssigkeit abgeleiteten Körper findet sich demnach vervollständigt:

$C_4\ H_4\ Cl_2$, holländische Flüssigkeit,
$C_4\ H_3\ Cl_3$,
$C_4\ H_2\ Cl_4$,
$C_4\ H\ Cl_5$;

von dieser Reihe verliert jedes Glied, unter dem Einflusse einer weingeistigen Kalilösung, die Elemente von einem Aequivalent Chlorwasserstoffsäure, wodurch eine neue Reihe gechlorter Verbindungen entsteht:

$C_4\ H_3\ Cl$,
$C_4\ H_2\ Cl_2$,
$C_4\ H\ Cl_3$,
$C_4\ Cl_4$,

von welcher das ölbildende Gas als Grundtypus betrachtet worden ist.

Aus der vorstehenden Abhandlung folgt:

1) Dass es eine neue gechlorte, von der holländischen Flüssigkeit abgeleitete Verbindung $C_4\ H\ Cl_5$ giebt, die man mit dem Namen: dreifach-gechlorte holländische Flüssigkeit bezeichnen könnte, wenn man die von Regnault vorgeschlagene

Digitized by Google

Nomenclatur annimmt; nach Laurent's Nomenclatur käme ihm der Name: chlorwasserstoffsaure Chloräther*ose* (*chlorhydrate de chloréthérose*) zu;

2) dass diese Verbindung die Lücke ausfüllt, die in der Reihe der gechlorten Verbindungen bestand, Verbindungen, die aus der holländischen Flüssigkeit durch allmählige Substitution von 1, 2, 3 Aequivalenten Chlor an die Stelle von 1, 2, 3 Aequivalenten Wasserstoff entstanden sind;

3) dass diese Verbindung, mit einer weingeistigen Kalilösung gemischt, die Elemente von einem Aequivalent Chlorwasserstoffsäure verliert, wie alle vorstehenden Glieder dieser Reihe, und dass das Resultat dieser Reaction Kohlenchlorür $C_4\ Cl_4$ ist.

Besondere Bemerkung.

Bei der Darstellung der holländischen Flüssigkeit erhielt ich zuweilen eine weisse, krystallinische Substanz, die ich anfänglich, wie es auch bis heut öfters geschehen sein mag, mit dem Kohlensesquichlorür verwechselte, dem es, dem Aussehen nach, ähnlich ist.

Als ich eine gewisse Menge dieser Krystalle gesammelt hatte, war ich erstaunt, an ihnen nicht den Geruch des Kohlensesquichlorürs zu bemerken.

Ich wusch sie mit Alkohol von 36°, in welchem sie nicht leicht löslich zu sein schienen, presste sie dann zwischen Fliesspapier aus, wusch sie mit Wasser und presste sie von Neuem, worauf sie im luftleeren Raume über Aetzkalk getrocknet wurden.

Diese Substanz war in siedendem Wasser nicht merklich löslich.

Ueber der Lampe in einem Probirglase erhitzt, entwickelten sich Dämpfe von schwefliger Säure und Chlorwasserstoffsäure; die Substanz verkohlte dabei ein wenig.

Beim Glühen auf einem Platinblech hinterliess sie keinen Rückstand.

Beim Behandeln mit concentrirter siedender Salpetersäure, Königswasser, Chlorwasserstoffsäure und selbst mit Königswasser, das mit chlorsaurem Kali gemengt war, bekanntlich eins der stärksten Oxydationsmittel auf nassem Wege, giebt die Substanz keine Schwefelsäure, obgleich sie Schwefel in reichlicher Menge enthält.

Digitized by Google

Sie enthält also sicherlich Schwefel, Chlor und Kohlenstoff.

Die Feuchtigkeit und die Chlorwasserstoffsäure, die sich in dem obern Theile des Probirgläschens ansetzen, scheinen die Gegenwart des Wasserstoffs darzuthun.

Da sich ferner diese Substanz bei Gegenwart von schwefliger Säure bildete, so ist sie wahrscheinlich sauerstoffhaltig.

Die geringe Menge der mir zu Gebote stehenden Substanz gestattete nicht, sie quantitativ zu analysiren; nichtsdestoweniger erwähne ich ihrer, um die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diese eigenthümliche Substanz zu lenken; ich hoffe, später auf dieselbe zurückzukommen.

Ich brauche wohl nicht erst zu bemerken, dass die Gegenwart des Schwefels oder der schwefligen Säure durch die Reaction der concentrirten Schwefelsäure auf Alkohol, Behufs der Darstellung des ölbildenden Gases, hinlänglich erklärt wird. Es ist bekannt, dass besonders gegen das Ende der Reaction die Entwickelung der schwefligen Säure überhand nimmt; zu eben derselben Zeit bildet sich die oben erwähnte Substanz.

XXXVII.

Gutta Percha.

Zu den besonders bemerkenswerthen Eigenschaften dieser eigenthümlichen Substanz gehört ohne Zweifel der hohe Grad von Elektricität, welchen sie beim Reiben zeigt. Im Handel kommen, z. Th. zu chirurgischen Zwecken, äusserst feine, wie ein Atlasgewebe aussehende Platten vor, welche nach einer Seite hin sehr fest, nach der andern sehr leicht bastartig zu spalten sind. Streicht man über diese Platte mit der trocknen Hand, eben auf einen Tisch, noch besser auf einen Spiegel gelegt, so wird sie stark elektrisch und lässt ziemlich grosse Funken mit den Fingern ausziehen. Md.

Digitized by Google

XXXVIII.
Ueber das specifische Gewicht des Selens.

Vom

Grafen *Fr. v. Schaffgotsch.*

(Ber. d. Berl. Academie.)

Geschmolzenes Selen erstarrt, wenn man es schnell abkühlt, zu einer glasigen Masse von muschligem Bruch; langsam erkaltet hingegen wird es körnig und zeigt unebnen Bruch. Diese längst bekannte Eigenthümlichkeit des erwähnten Körpers machte es wahrscheinlich, dass jenen verschiedenen Zuständen auch verschiedene specifische Gewichte zukommen. Zahlreiche Versuche haben diese Vermuthung bestätigt.

Die Untersuchung erstreckte sich sowohl auf Selen in Stücken als auf Selenpulver und hatte mit zwei bedeutenden Hindernissen zu kämpfen, welche, wären sie nicht beseitigt worden, ein zu niedriges spec. Gewicht hätten ergeben müssen. Es ist nämlich schwierig, Selenstücke ohne eingeschlossene Luftbläschen zu erhalten, und das pulverförmige Selen lässt sich wegen schwacher Adhäsion zum Wasser mit dieser Flüssigkeit äusserst schwer, ohne anhaltenden Gebrauch der Luftpumpe gar nicht durchtränken. Eine vollständige Benetzung, also vollständige Entfernung der Luft aus dem Pulver liess sich auch durch Kochen mit Wasser nicht erreichen; dagegen zeigte sich das Selen leicht benetzbar gegen Alkohol und wurde deshalb in vielen Fällen statt des Wassers Weingeist von genau ermittelter Dichtigkeit zur Untersuchung des Selenpulvers angewendet.

Die für das spec. Gewicht des glasigen Selens gefundenen Zahlen gehen, auf 20° C. berechnet, von 4,276 bis 4,286; das Mittel ist 4,282.

Um das körnige Selen darzustellen, wurden 8—12 Gramm. Selen in einer Sandmasse von 9 Kilogr. bis auf 250° C. erwärmt und nach einstündiger Dauer dieser Temperatur erkalten gelassen. Diese Erkaltung betrug in den ersten Stunden einen halben Grad C. für jede Minute. Das so behandelte Selen zeigte

Digitized by Google

bei mässiger Vergrösserung stellenweise die deutlichste Glaskopfstructur und gab auf Porcellan einen minder rothen Strich als das glasige. Sein spec. Gewicht wurde für 20° C. zu 4,796 bis 4,805 gefunden, im Mittel = 4,801, was sich zum Mittel des glasigen Selens wie 112,1 zu 100 verhält. Es bleibt unentschieden, ob eine noch langsamere Abkühlung ein noch höheres spec. Gewicht zur Folge haben würde.

Das kalt gefällte blutrothe Selen, wie man es z. B. durch Reduction der selenigen Säure mit schwefliger Säure erhält, hat bekanntlich die Eigenschaft, bei mässiger Erwärmung grauschwarz zu werden und sein scheinbares Volumen ausnehmend zu verringern. Es wurde das spec. Gewicht des rothen und des grauen Niederschlags zu bestimmen gesucht und bei 20° C. für den rothen die Zahl 4,259, für den grauen 4,264 gefunden. Somit entspricht das spec. Gewicht des rothen Niederschlags dem glasigen Selen und wird bei der Schwärzung nicht geändert; denn die Abweichungen fallen hier in das Bereich der Beobachtungsfehler.

XXXIX.

Ueber die Zersetzung des Wassers durch die Wirkung der Wärme.

Grove versuchte die Zersetzung des Wassers ohne Anwendung von Elektricität zu bewirken (Ann. d. Chem. u. Phys. LXIII, S. 8) und es gelang ihm, indem er eine 9 Zoll lange Silberröhre von 0,4″ Durchmesser, welche am Ende mit einem mittelst Gold angelötheten Platindeckel versehen war, woran sich eine engere Röhre von Platin befand, anwendete; der Apparat wurde mit Wasser gefüllt, dann unter Wasser umgekehrt und die Platinröhre mit dem Löthrohre erhitzt. Als die Röhre umgekehrt wurde, stieg eine Blase von der Grösse eines Senfkornes in die Röhre, die beim Erwärmen detonirte. Grove fand es wahrscheinlich, dass glühendes Platin in einer Atmosphäre von Dampf das Wasser zersetzen würde, und es gelang ihm voll-

Digitized by Google

kommen, als er luftfreies Wasser nebst einer darin umgekehrten Röhre dem Kochen nahe brachte und in dasselbe einen dicken Platindraht, an dessen Ende sich eine geschmolzene Kugel von der Dicke eines Pfefferkorns befand und die durch den elektrischen Strom dem Schmelzen nahe war, nach Unterbrechung des Stroms tauchte. Die aufsteigenden, getrennten Blasen wurden gesammelt und analysirt. Das Gas detonirte und hinterliess 0,4 Rückstand, aus Stickstoff und Sauerstoff bestehend. Ein noch besseres Resultat erhielt Grove, als er die Platinkugel im Knallgasgebläse erhitzte. Den stets stattfindenden Rückstand an Stickstoff sucht Grove in der Schwierigkeit, das Wasser vollständig von Luft zu befreien. Ob die Eigenschaft des glühenden Platins, Wasser in seine Elemente zu zerlegen, auch andern Körpern zukomme, versuchte Grove und erhielt mit natürlichem Osmium-Iridium dasselbe Resultat; mit Kieselerde und anderen Oxyden erhielt er, der Schwierigkeit ihrer Anwendung wegen, nur ungenügende Resultate.

Nachschrift.

Berzelius bemerkt in seinem neuesten Jahresberichte, Jahrgang XXVII, S. 29 hierzu Folgendes: „Grove hat angekündigt, dass Wasser durch eine sehr hohe Temperatur in seine Bestandtheile zersetzt werden kann. Diess sieht sehr sonderbar aus, indem man nicht einsieht, weshalb sie sich nicht wieder vereinigen sollten, wenn die Temperatur wieder niedriger wird.“ Nach Beschreibung des Versuches selbst fährt er fort: „Wenn diese Zersetzung stattfindet, so rührt sie offenbar von der durch die Hitze gesteigerten katalytischen Kraft des Platins her und sie ist nicht eine unmittelbare Folge der Hitze. Faraday hat schon vor langer Zeit angegeben, dass sich ein in sehr hoher Temperatur entwickeltes Wasserstoffgas nicht mehr durch Platinschwamm mit Sauerstoffgas zu Wasser vereinigen lasse, und dadurch erscheint das Resultat begreiflich. Es dürfte diess wohl in Zukunft der Gegenstand einer ausführlichen Mittheilung und darauf einer Prüfung werden.“

Digitized by Google

XL.
Photographie.

Herr Claudet theilt einige wichtige Erfahrungen in der Photograhie mit *(Compt. rend. XXV, 939)*:

Wenn man eine Silberplatte den Joddämpfen aussetzt, so nimmt sie zuerst eine gelbe Farbe an; darauf folgen nach einander Rosaroth, Roth, Violet, Blaugrün; diese Farben zusammen nennt Claudet die *einfache Schicht;* sie besitzen fast alle die gleiche Empfindlichkeit. Fährt man mit der Jodirung fort, so bildet sich eine zweite Reihe ganz ähnlicher Schichten wie anfangs; die Platte wird wieder gelb und geht durch Rosa, Roth, Violet zum Blaugrün.

Diese zweite Schicht ist 25 Mal empfindlicher als die erste.

Setzt man die Jodirung noch weiter fort, so bekommt man eine dritte Reihe derselben Schichten, jedoch ein wenig minder empfindlich als die zweite. Die Oberfläche des Silbers beginnt etwas angegriffen zu werden; nach dem Abwaschen mit dem Hyposulfit ist sie etwas milchig, so dass die Probe nicht ganz rein ist.

Wenn man eine Silberplatte so den Joddämpfen aussetzt, dass man ihr gradweise in horizontalen Zonen alle Farben der ersten und der zweiten Schicht giebt, und lässt nun auf die ganze Platte ein Bild beim Tageslicht einwirken, legt sodann die eine senkrechte Hälfte wenige Minuten lang unter ein rothes Glas, so dass das rothe Licht auf die Hälfte einer jeden der erwähnten Zonen einwirken kann, so bemerkt man, wenn die Platte aus dem Quecksilberkasten heraus kommt, dass das rothe Glas den Lichteffect auf die zweite Schicht der Jodirung vernichtet und den auf die erste Schicht fortgesetzt hat.

Das rothe Licht hat die Hälfte der empfindlichen Schicht auf denselben photogenischen Effect gebracht, welchen die weniger empfindliche Schicht besitzt, die nicht die Einwirkung des rothen Glases erlitten hat, und es hat auf die weniger empfindliche Schicht die Wirkung des Tageslichts in demselben Maasse

Digitized by Google

fortgesetzt, dass diese die Empfindlichkeit der zweiten Schicht erhalten hat.

So hat eine jede Hälfte der Platte die gleiche Empfindlichkeit, nur in umgekehrter Reihenfolge; die horizontale Zone, welche gerade die Mitte durchläuft, hat in allen ihren Theilen dieselbe Empfindlichkeit. Wo also die Jodschicht in Folge ihrer Stärke die mittlere Empfindlichkeit hat, fand weder Steigerung noch Schwächung derselben statt.

XLI.

Analysen von Mineralien und Legirungen.

1) *Vanadinsaures Kupfer-Bleioxyd.*

Domeyko, Professor der Chemie und Mineralogie zu San-Yago (Chili), hat diess Mineral analysirt, dessen Zusammensezzung er fand:

Bleioxyd	54,9	51,97
Kupferoxyd	14,6	16,97
Vanadinsäure	13,5	13,33
Arseniksäure	4,6	4,68
Phosphorsäure	0,6	0,68
Chlorblei	0,3	0,37.

Eigenschaften sind nicht weiter angegeben.

(Compt. rend. XXIV, 793.)

2) *Eisenpyroxen.*

Gruner, Professor an der *École des Mines* zu *St. Étienne,* hat einen Eisenpyroxen analysirt, welcher äusserlich grosse Aehnlichkeit mit gewissen Asbestarten besitzt, oder noch mehr mit fasrigem Amphibol.

Das spec. Gew. ist 3,713; eine Zahl, die grösser ist als die der dichtesten Epidote, Amphibole und Pyroxene. Die Analyse, mit 1,059 Grm. Substanz ausgeführt, gab:

Kieselsäure	43,9	22,8	2
Eisenoxydul	52,2	11,9	1
Kalk	0,5		
Magnesia	1,1		
Thonerde	1,9		
	99,6.		

Digitized by Google

Der grösste Theil der fremden Basen gehört ohne Zweifel der Verunreinigung durch die Gangart an. Es ist ein Pyroxen mit einer einzigen Basis. *(Ibid. p. 794.)*

3) Aphthonit.

L. Svanberg hat ein neues Silbererz beschrieben, welches in Wermland, in der Gemeinde Wermskog am südlichen Gärdsee, in reichlicher Menge auftritt und eine grosse Ausbeute an Silber verspricht; 1 Centner des reinen Erzes giebt 99 Loth Silber (ἄφθονος, reichlich). Es ist dem Fahlerz ähnlich, stahlgrau; schwarzgrauer Strich, nicht krystallinisch; spec. Gew. 4,87. Härte nahe Kalkspath; spröde, schmilzt vor dem Löthrohr; ähnlich dem silberhaltigen Fahlerz.

Kupfer	32,910,	verbunden mit	16,696		
Zink	6,403	,, ,,	3,161		
Silber	3,094	,, ,,	0,460	21,317	
Eisen	1,313	,, ,,	0,758		
Kobalt	0,491	,, ,,	0,267		
Blei	0,043	,, ,,	0,607		
Antimon	24,770	,, ,,			9,249
Schwefel	30,049				
Gebirgsart	1,292				
	100,365.				

$\dot{R}_7 \dddot{S}b = \dot{R} \dddot{S}b + 6\,\dot{R}$. Es enthält Spuren von Arsenik und nicht, wie das Fahlerz, $Cu_2 S$, sondern Cu S. *(Oefvers. af K. Vet. Ak. Förhandl. IV, 85.* Berz. Jahresb. XXVII, 236.)

4) Zirkon.

Henneberg fand, dass die Zirkone beim Glühen phosphoresciren und dabei ihr spec. Gew. von 4,615 auf 4,71 steigt. (D. Journ. XXXVII, 508.) L. Svanberg fand bei den Zirkonen von Expailly diess Letztere nicht, gleichviel ob sie dabei die Farbe verlieren oder nicht. Spec. Gew. = 4,681.

1. Zirkon von der Westseite des Ilmengebirges, 12 Werste von Miask, 4,599.

2. Ein anderer ebendaher 4,610.

3. Zirkon von Fredriksvärn 4,531.

4. Zirkon von Ceylon, farblose, abgenutzte, runde Körner, 4,453.

5. Zirkon aus der Eisengrube zu Soelberg, zu Nae's Eisenhütte in Norwegen gehörig, 4,375.

Digitized by Google

6. Zirkon aus dem Gebirge bei der Byströms-Villa im Thiergarten bei Stockholm 4,222.

7. Zirkon von Carthagobacken, Kungsholmen in Stockholm, 4,072. *(Ibid. p. 246.)*

5) Kalkoligoklas.

L. Svanberg hat den Hafrefjordit oder Kalkoligoklas als einen Bestandtheil einer Felsart gefunden, welche in der Umgegend von Sala bei Mellandomsbacken vorkommt. Spec. Gew. 2,69.

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	59,662	31,004	
Thonerde	23,276	10,885	
Eisenoxyd	1,181	0,354	
Kalkerde	5,173	1,474	3,345
Talkerde	0,363	0,140	
Kali	1,745	0,296	
Natron	5,609	1,435	
Glühverlust	1,017		
Unzersetztes	0,818		
	98,844.		

$$\left.\begin{matrix}\dot{Ca}\\ \dot{Na}\end{matrix}\right\} \ddot{Si} + 3\ \ddot{Al}\ \ddot{Si}_2. \quad \textit{(Ibid. p. 248.)}$$

6) Ein Mineral von Helsingfors

hat Moberg in einem Gange eines Gebirges von granitartigem Gneiss an dem Brunnenpark bei Helsingfors gefunden, welches er durch Pipping analysiren liess. Es ist graulich-grün, sehr ähnlich dem Salit von Sala, grosse Massen, zuweilen von einem Fuss Durchmesser bildend; nicht krystallisirt, mit drei deutlichen Durchgängen, die sich unter 90°, 80° und 70°, zuweilen 75° schneiden. Undurchsichtig, wenig glänzend, spec. Gew. 3,166, weisses Pulver gebend. Bruch splittrig, Feldspathhärte. Schmilzt vor dem Löthrohr langsamer und schwieriger als Augit oder Hornblende. Von Borax schwierig mit Eisenfarbe aufgelöst; auch von Phosphorsalz, ein Kieselskelett zurücklassend; mit Soda eine grüngelbe Schlacke gebend.

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	57,20	29,72	
Kalkerde	21,20	6,06	
Talkerde	9,45	3,66	6,52
Eisenoxydul	11,75	2,61	
Manganoxydul	1,15	0,25	
Thonerde	0,20	0,09	
	100,95.		

Digitized by Google

Thonerde und Manganoxydul ausgeschlossen, so ist die Formel: $3\,\dot{C}a\,\ddot{S}i + \left.\begin{matrix}\dot{M}g_3\\ \dot{F}e_3\end{matrix}\right\}\ddot{S}i_2$, welches die für den Amphibol oder die Hornblende ist. *(Ibid. p. 253.)*

7) Pistomesit

nennt Breithaupt ein Doppelcarbonat von Talkerde und Eisenoxydul, welches bei Flackau im Salzburgischen auftritt; blassgelb; sein Spaltungs-Rhomboëder hat 107° 13″ Neigung. Flussspathhärte, spec. Gew. 3,4. Fritzsche fand es $2\,\dot{F}e\,\ddot{C} + 3\,\dot{M}g\,\ddot{C}$. *(Ibid. p. 256.)*

8) Hauerit.

Dieses neue Mineral findet sich in dem neuerlichst wieder eröffneten Schwefelwerk zu Kalinka bei Vegles in der Nähe von Altsohl in Ungarn. Es ist sehr vollkommen krystallisirt in Gestalten des regulären Systems, in grossen Octaëdern und dessen Combinationen, mit Granatoïden, Pyritoïden, Diploïden und dem Würfel. Nach den Würfelflächen haben die Krystalle einen ausgezeichneten Blätterdurchgang. Das Mineral ist dunkelbräunlichroth bis bräunlich-schwarz; die dünnsten Stückchen schimmern schwach bräunlich-roth durch. Strich bräunlich-roth; Härte = 4,0, spec. Gew. 3,463. Beim Erhitzen in der Glasröhre entweicht Schwefel; der Rückstand ist grün, unter Schwefelwasserstoffentwickelung in Säuren löslich.

Patera fand bei der Analyse:

53,63	Schwefel,
42,97	Mangan,
1,30	Eisen,
1,30	Kieselsäure
99,20.	

Wenn man das Eisen als Schwefelkies berechnet und abzieht, so erhält man:

S	54,801	2	53,7
Mn	45,198	1	46,3.

(Poggend. Ann. LXX, 148.)

Digitized by Google

9) Kalkspath vom Andreasberg.

Derselbe hatte sehr stark gekrümmte Flächen, so dass die Krystalle Tonnengestalt besassen. Spec. Gew. 2,702. Eine Analyse, von Hochstetter ausgeführt, gab in 1,029 Grm.:

Kieselsäure	0,0190
Kohlensäure	0,4345
Kalkerde	0,5600
Eisenoxydul	0,0160
Magnesia, Mangan	Spuren
	1,0295.

Md.

10) Agalmatolith.

Bekanntlich bezeichnet man mit diesem Namen mehrere Mineralien, welche in China zum Schnitzen kleiner Bildwerke, Statuetten u. s. w. benutzt werden; theils sind es Thonerde-, theils Talkerde-Silicate, deren erstere nicht selten kalihaltig sind. Der Art waren die von Klaproth, Thomson und Vauquelin untersuchten. Die kali- und wasserfreie Verbindung, die Lychnell untersuchte, bestand aus $\ddot{A}l\,\ddot{S}i$.

v. Holger hat ein Talkerdesilicat, welches unter dem Namen Agalmatolith vorkam, untersucht; ein ähnliches Wackenroder, der es nach der Formel $5\,(\dot{M}g\,\ddot{S}i) + (\dot{M}g, \dot{H})$ zusammengesetzt fand.

Herr Schneider hat in meinem Laboratorium einen ächt chinesischen, hellgrünen, sogenannten Agalmatolith analysirt, welcher mit dem von Wackenroder analysirten übereinstimmt, bis auf den Wassergehalt, welcher hier so gering war, dass er nur als zufällig angesehen werden kann. Spec. Gew. 2,763.

1,016 Grm. gaben:

				Sauerstoffgehalt.	
0,6430	Grm.	Kieselsäure	63,287		33,500
0,0230	,,	Eisenoxydul	2,267	0,502	13,274
0,0054	,,	Thonerde	0,531		
0,0023	,,	Manganoxydul	0,230	0,050	
0,3243	,,	Talkerde	31,919	12,722	
0,0079	,,	Wasser	0,783		
1,0059			99,017.		

Digitized by Google

Diess entspricht der Formel $\dot{Mg}_6 \ddot{Si}_5$.

Hiernach ist das Mineral ein Speckstein, welcher sich von dem durch v. Kobell untersuchten von Wunsiedel nur dadurch unterscheidet, dass dieser 4 Aeq. Wasser enthielt. $\dot{Mg}_6 \ddot{Si}_5 + 4\,\dot{H}$.

Es wäre wohl zu wünschen, dass der Name Agalmatolith dem Thonerdesilicat allein ertheilt würde. Md.

11) Goldamalgam.

In einer bedeutenden Menge Platinerzes von Columbia befanden sich kleine, bis erbsengrosse Kugeln einer weissen Legirung, welche leicht in kleine, rundliche Körner zerdrückt werden konnten.

Hr. Schneider, welcher sie analysirte, fand sie bestehend aus Gold, Quecksilber, wenig Silber und etwas eingemengtem Platinerz. Die Menge des Silbers betrug 5,0 %, die des Goldes 38,39 % und die des Quecksilbers 57,40 %; wird das Silber dem Golde isomorph, dasselbe substituirend angenommen, so würde das Amalgam bestehen aus $Hg_{12} \left\{ \begin{matrix} Au \\ Ag \end{matrix} \right\}_5$. Md.

12) Nickelspeise,

welche aus Sachsen in den Handel gekommen war, zeichnete sich besonders durch einen Reichthum an Wismuth aus. Sie bestand nach einer Analyse, welche Hr. Schneider ausgeführt hatte, aus:

5,036 Grm.			In 100 Th.
0,1099	Grm.	Schwefel	2,1823
0,6640	,,	Wismuth	13,1850
1,7787	,,	Arsenik	35,3190
0,0490	,,	Eisen	0,9730
0,1643	,,	Kobalt	3,2620
2,1780	,,	Nickel	43,2480
0,0790	,,	Kupfer	1,5680
5,0229			99,7373.

Kobalt und Nickel wurden nach der von Rose angegebenen Methode getrennt. Md.

13) Analyse einer alten peruvianischen Legirung.

How analysirte eine goldreiche Legirung aus dem Grabe eines Inka in Peru; sie enthielt:

Digitized by Google

Gold	38,93
Silber	54,82
Kupfer	5,80
	99,55.

Ob dieses Metallgemisch künstlich zusammengesetzt, oder unmittelbar aus zusammengesetzten Erzen ausgeschmolzen sei, lässt sich nicht entscheiden; indessen scheint, nach der Zusammensetzung der südamerikanischen Golderze, fast das Letztere wahrscheinlich. *(Chem. Gaz. 5.)*

Literatur.

Die Verwitterung im Mineralreiche. Mit Rücksicht auf Agricultur und Technologie dargestellt von Dr. Gustav Suckow, Prof. an der Universität zu Jena. Leipzig, Baumgärtner's Buchhandlung. 1848. 8. 272 S.

Synonym-Wörterbuch der pharmaceutischen Präparate und pharmaceutisch-botanischen Provinzialausdrücke, für Aerzte, Apotheker und Droguisten. Herausgegeben von R. Stöcklein, Apotheker. Berlin, Verlag von A. Weinholz. 1847. 8. 203 S.

Gutta Percha, ein neuer Stoff für die Industrie, in seiner naturhistorischen und technischen Bedeutung dargestellt. Auf äussere Veranlassung herausgegeben von Prof. Dr. Klencke. Kassel, 1848. Verlag von H. Hotop. 8. 37 S.

Nouvelles bases d'une Théorie physique et chimique. — Constitution intime des Corps. Par M. A. Nougarède de Fayet.

Falsifications des céréales, et Recherches sur la proportion relative des éléments inorganiques de ces grains. Par M. Louyet. (Extrait du Tom. XIV, n. 11 des Bulletins de l'Académie royale de Belgique.)

Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. Von Bischof. II, 1. Bonn.

Élements de Chimie organique, concernant les applications de cette science à la Physiologie animale. Par Millon. Tom. II. i. 8.

Notice sur l'emploi du sel commun en agriculture. Par Philippar.

Lehr-Versuch der Lebenskunde, in Berichtigung ihrer Rechnungsfehler und möglichst richtiger Beantwortung der allerwichtigsten Lebensfragen. Von Dr. G. C. Reich, ausserord. Prof. der Heilkunde etc. Berlin, 1848. Erster Band. Grundzüge der allgemeinen Lebenskunde.

Digitized by Google

400 S. Zweiter Band. Grundzüge der besonderen Lebenskunde aller lebenden Wesen. 744 S.

Die Eigenthümlichkeit der Ansichten des (seit Herausgabe des Werkes im hohen Alter verstorbenen) Verfassers wird man aus wenigen Stellen des Inhalts-Registers beurtheilen können. Der erste Band, die allgemeine Lebenskunde des gesammten körperlichen Weltalls umfassend, handelt daher in den Betrachtungen **27** *Rechnungsfehler* ab, welche die Chemiker vorzugsweise begehen. Der zweite Band, die specielle Lebenskunde, beurtheilt und berichtigt **123** Rechnungsfehler.

Dritter Rechnungsfehler: Der auf den blossen Schein begründete Glaube an die unmittelbare Herabkunft der unstreitig zum Leben unentbehrlichen Wärme mit den Lichtstrahlen unserer Sonne zur Erde.

„Die klarste Widerlegung dieses falschen Lehrsatzes der Naturlehre (Physik) liefert das Dasein der in allen Zonen des Erdballs vorhandenen ewigen Schnee- und Eisgrenzen mit ihren Gletschern, jenseits welcher weder Wärme in der Luft vorhanden sein, noch ein lebendes Wesen fortleben kann."

Achter Rechnungsfehler: Die von den neuern Chemikern beliebte Annahme von mehr als sechzig angeblich einfachen wägbaren Grundstoffen (Elementarkörpern).

„Sie steht in offenbarem Widerspruch mit den ersten Grundsätzen der Lebenskunde (des Herrn Reich), woraus hervorgeht, dass jeder einzelne kleinste Theil des zusammengesetzten, sinnlich wahrnehmbaren Weltalls (Homoeomerie, Atom, Element, Molecüle, Monade, Grundstoff u. s. w. genannt) eben so wie das Ganze ein aus wägbarer und unwägbarer Materie zugleich zusammengesetztes Ding sein müsse. Dadurch wird klar erwiesen, dass die angeblich einfachen Grundstoffe der Körper blos abstracte Begriffe des Verstandes sind und nirgend isolirt darstellbar sein können."

Neunzehnter Rechnungsfehler: Der Mangel einer richtigen Ableitung und Erklärung der, im Verhältniss der mathematisch erwiesenen Entfernung der Himmelskörper, immer mehr abnehmenden Intensität des aus den Sonnen und deren Planeten und Trabanten ausströmenden, oder aus den brennbaren Körpern entwickelten Feuers, des Lichts und der Wärme, woraus die ganz falsche Ansicht entstanden ist, dass der in der Luft vorhandene Sauerstoff, nur 21% betragend, die ausschliessliche und einzige Lebensbedingung sei.

„Richtiger erkennen *Wir* in dem der Luft zugetheilten bedeutenderen Gehalt von 79% betragenden Stickstoff die zweite, gewiss noch nothwendigere Lebensbedingung, weil derselbe die Rolle eines Zerstreuers (Isolators) der aus den Sonnen und deren Planeten und Monden ausströmenden positiven Elektricität zu übernehmen hat, während der geringere Gehalt der Luft an Sauerstoff die Rolle eines Leiters (Conductors) der in der Wärme enthaltenen positiven Elektricität übernimmt und übernommen hat."

Digitized by Google

Zwanzigster Rechnungsfehler: Der in der Chemie und Physik eingeschlichene Glaube an die Verbrennlichkeit des Stickstoffs.

„Die Widerlegung dieses Glaubens wird durch die Thatsache geliefert, dass nur für ganz kurze Zeit das Leben der Thiere im Stickgas, oder im oxydirten Stickgas, deshalb noch unterhalten werden kann, weil in diesen Gasarten zum Theil wägbare, zum Theil unwägbare Grundstoffe enthalten sind, nach deren Vereinigung zu neuen Producten auch das Athmen und Leben gänzlich erlischt. Sogar die Autorität eines Berzelius vermag nicht, die Verbrennlichkeit des Stickstoffs zu erweisen."

Sechsundfunfzigster Rechnungsfehler: Der Glaube an die Möglichkeit des Eindringens der Gifte in den gesunden Organismus.

„Die Widerlegung wird durch das Zurückbleiben der zur Ausdünstung bestimmten Stoffe geliefert."

Der zweite Band beginnt mit „der ersten aller Lebensfragen:" Wozu dient das Athemholen? Die richtigste Beantwortung dieser Frage ist zwar schon vor mehr als zweitausend Jahren von dem erhabenen griechischen Weltweisen Platon und von dessen nicht minder erhabenem Schüler Aristoteles mit dem Ausspruch geliefert: Das Athemholen dient zur Abkühlung des Bluts im Herzen. Später heisst es: Mehr als lächerlich und bemitleidenswürdig sind daher alle auf falscher Voraussetzung beruhenden Berechnungen des angeblich stündlichen bis jährlichen Verbrauchs des Sauerstoffs im Athemholen, welche zuerst von Brodie, Goodwin u. Menzies geliefert und noch von solchen Männern wie Burdach, Liebig, Kopp, Mulder eben so glaubensvoll niedergeschrieben sind, als alle leichtgläubigen Schwätzer, Compilatoren und Nachbeter darauf bestehen.

Trotz einer sehr lobenden Recension, die uns so eben vorliegt, können wir es nur bewundern, wie es möglich gewesen, 1144 Seiten mit solchem Unsinn anzufüllen, sie zu drucken und sie zu lesen!

Digitized by Google

XLII.

Ueber die Verbindungen der Phosphorsäure und Arseniksäure mit Uranoxyd. Untersuchung des Chalkoliths und Uranits. Vorschlag zu einer neuen Bestimmungsweise der Arseniksäure.

Von

G. Werther.

Die seltsame Abweichung, welche unter allen bisher bekannten Oxyden das Uranoxyd in seinen Verbindungen mit Säuren zeigt und die Péligot veranlasste, in jenem Oxyd ein sauerstoffhaltiges Radical anzunehmen ($\dot{U}\,O_2$), und andererseits wiederum die grosse Regelmässigkeit, nach welcher die Salze jenes Oxyds fast alle 1 Atom Säure auf 1 Atom Basis enthalten — analog den Basen mit 1 Atom Sauerstoff —, bewog mich, die phosphorsauren und arseniksauren Salze jenes Oxyds zu untersuchen. Denn bei diesen beiden letzteren Säuren musste es sich nach meiner Voraussetzung zeigen, ob auch das Uranoxyd, wie die andern Basen, Salze mit ihnen lieferte, die bis auf 3 Atome Oxyd enthielten, in denen also das ungewöhnliche Sauerstoffverhältniss der Basis zur Phosphorsäure oder Arseniksäure = 9 : 5 eintrat, oder ob nur, gleich den anderen Oxyden mit 3 At. Sauerstoff, 1 At. Uranoxyd in die Verbindung eintrat. Im letzteren Fall würde dann gerade bei dem phosphorsauren und arsensauren Uranoxyd eine Anomalie, in Bezug auf seine übrigen Salze, aber eine Uebereinstimmung mit der Verbindungsweise der anderen, 3 At. Sauerstoff enthaltenden Oxyde Statt haben. Es würde sich freilich, selbst wenn es Salze dieser Art mit einem Sauerstoffverhältniss von 9 : 5 giebt, dennoch nichts für die Hypothese Péligot's daraus schliessen lassen,

Digitized by Google

aber es würde sich dadurch eine gewisse Regelmässigkeit in der sonst so aussergewöhnlichen Verbindungsweise jenes Oxydes ergeben, die zu einer genauern Untersuchung der beiden andern Oxyde, die dem Uranoxyde mehr oder weniger ähnlich sind, — des Antimonoxyds und Wismuthoxyds — auffordert. Es würde unter diesen Verhältnissen das Uranoxyd der Typus einer Classe von Oxyden sein, die, obwohl 3 At. Sauerstoff enthaltend, dennoch die Sättigungscapacität der einatomigen Basen besitzen. Es ist übrigens noch zu früh, darüber eine Theorie aufzustellen. Erst müssen noch mehr analoge Fälle gesammelt werden. Vorläufig stehen die Verbindungen des Uranoxyds mit Säuren noch den basischen Salzen des Eisenoxyds, Wismuthoxyds und Antimonoxyds zur Seite.

Die Salze, welche das Uranoxyd mit Phosphorsäure und Arsensäure liefert, sind bisher noch sehr wenig untersucht. Wir kennen durch genaue Analysen nur die in der Natur vorkommenden Verbindungen der Phosphorsäure mit Uranoxyd und Kupferoxyd — den Chalkolith — und mit Kalkerde, den Uranit. Ueber die künstlichen Verbindungen der Phosphorsäure mit Uranoxyd scheinen theils die ältern Notizen von Richter in die Lehrbücher übergegangen zu sein, theils die von Berzelius, welcher aber, wie er mir mündlich mittheilte, nicht selbst das von ihm mit der Formel $\ddot{U}\,\ddot{P}$ bezeichnete Salz dargestellt und untersucht hat. Das Salz, welches L. Gmelin (Handbuch der Chemie, 4. Aufl. Bd. II, S. 605), als von Laugier dargestellt, mit der Formel $2\,\ddot{U}, \ddot{P}, 10\,\dot{H}$ anführt, ist, wie aus dem weiter unten Folgenden erhellt, wahrscheinlich ammoniakhaltig gewesen.

Von den Verbindungen der Arsensäure mit Uranoxyd findet man weder in den Lehrbüchern der Chemie, noch in einzelnen Abhandlungen irgend eine Notiz. Ich werde die Versuche, welche ich in Bezug auf Darstellung und Zusammensetzung beider Arten Salze angestellt habe, in Folgendem anführen.

Phosphorsaures Uranoxyd.

Zwei Verbindungen sind es, welche die Phosphorsäure mit Uranoxyd eingeht, indem sie von der Basis 1 oder 2 At. aufnimmt. Es scheint auch eine Verbindung mit 3 At. Oxyd zu existiren, jedoch nicht im isolirten Zustande, sondern wahrscheinlich in Verbindung mit dem zwei Atome enthaltenden Salze.

Digitized by Google

I.

Wenn Uranoxyd mit wenig Phosphorsäure übergossen wird, so bildet sich eine hellgelbe Salzmasse, die sich beim Kochen theilweise löst, theilweise zurückbleibt. Letztere besteht, wenn nur hinreichend Phosphorsäure vorhanden war, um überhaupt das Uranoxyd zu binden, nach dem Auswaschen mit Wasser aus einem Salze, welches 2 At. Uranoxyd und 1 At. Phosphorsäure enthält. Die gelbe phosphorsaure Lösung setzt, wenn sie concentrirt genug ist, beim längeren Stehen über Schwefelsäure ein citronengelbes Salz in deutlichen, eng zusammengruppirten und nicht messbaren Krystallen ab. Diese bestehen aus:

$$\ddot{U}\,\ddot{\dot{P}} + 5\,\dot{H}.$$

		Berechnung*).	Versuche. I.	II.	III.	IV.
Phosphorsäure	in 100 Theilen	27,47	—	26,7	—	27,49
Uranoxyd	„	55,20	—	55,9	54,6	—
Wasser	„	17,33	17,9	16,8	17,2	—

Die Krystalle verlieren bei gelinder Wärme einen Theil ihres Wassers und werden dadurch matt und *hellgelb*; das letzte Wasser geht erst in der Rothglühhitze fort, wobei das Salz sich aufbläht, ohne selbst beim stärksten Feuer zu schmelzen oder etwas Phosphorsäure abzugeben.

Die Analyse dieses, so wie der übrigen phosphorsauren Uransalze ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Zunächst habe ich vergeblich versucht, durch Kochen mit concentrirten Lösungen der fixen Alkalien sie zu zersetzen; stets nach lange andauerndem Kochen mit erneuter Lauge bleibt ein Theil des Salzes unzersetzt. Durch Schmelzen mit dem Alkali gelangt man nicht besser zum Ziel; denn wenn auch das Salz sich zersetzt, so geht dennoch beim Abfiltriren des phosphorsauren Alkali's Uranoxyd oder vielleicht phosphorsaures Uranoxyd, in Kali gelöst, mit durch das Filter. Durch Schmelzen mit Barythydrat

*) $\dot{P} = 392{,}3$. $U = 746{,}36$. $\dot{H} = 12{,}5$. $Mg = 151{,}33$. Ich habe für das Uran die Wertheim'sche Atomzahl (d. Journ. XXIX, 212) genommen, weil die essigsauren Doppelsalze, welche Wertheim zur Ermittelung des Atomgewichts anwandte, vor allen andern die schärfste Bestimmung zulassen, da sie sehr leicht vollkommen rein erhalten, bequem zersetzt werden können und getrocknet nur zwei Wägungen erforderten.

Digitized by Google

und Ausziehen mit kohlensaurem Ammoniak gelang die Zersetzung auch nicht, denn es löste sich nicht alles Uranoxyd im kohlensauren Ammoniak auf. Dasselbe war der Fall nach dem Erhitzen mit kohlensaurem Bleioxyd und Ausziehen mit Essigsäure. Die Methode, welche Philipps bei der Analyse des Chalkoliths anwandte, die Phosphorsäure an Blei zu binden, ist nicht rathsam, da die Salpetersäure, welche zur Auflösung der Verbindung nothwendig ist, einen Theil des phosphorsauren Bleioxyds in Lösung behält. Berzelius's Methode der Schmelzung mit kohlensaurem Natron schien bessere Resultate zu geben, war aber, wie es auch Berzelius selbst schon bemerkt, nicht ganz zuverlässig, denn es löst sich, wenn nicht zufällig gerade nur die Menge des kohlensauren Alkali's angewendet wird, welche zur Bindung der Phosphorsäure und des Uranoxyds ausreicht, stets Uranoxyd im kohlensauren Alkali auf und muss alsdann aus dem Filtrat durch Neutralisation mit Salzsäure und Uebersättigen mit Ammoniak ausgeschieden, filtrirt und als zweibasisch-phosphorsaures Uranoxyd in Abrechnung gebracht werden. Nach vielen anderweiten Versuchen glückte mir am besten folgende Methode: Ich schmolz weinsaures Kali-Natron im Platintiegel, verkohlte bei eben hinreichender Hitze ohne Luftzutritt und trug dann die gewogene Menge des phosphorsauren Uranoxyds ein. Es bedarf nur einer so lange andauernden Erhitzung, dass die schwarze Masse vollständig geschmolzen ist; dann ist alles Uranoxyd zu Oxydul reducirt, das phosphorsaure und überschüssige kohlensaure Natron lässt sich, ohne dass nur eine Spur Uranoxyd folgt, mit Wasser ausziehen und das Uranoxydul, mit Kohle gemengt, bleibt auf dem Filter. Zwei Vorsichtsmaassregeln sind aber hierbei zu beobachten, ohne welche Phosphorsäure reducirt und der Platintiegel durchgeschmolzen wird. Erstens darf nicht das phosphorsaure Uranoxyd auf dem Boden des Tiegels liegen und dann erst das weinsaure Doppelsalz eingetragen werden, und zweitens muss die Hitze nicht unnöthigerweise über die Rothgluth, wobei die Zersetzung stattfindet, verstärkt und zu lange angehalten werden. Bisweilen zeigen sich kleine Flämmchen während des Schmelzens im Tiegel, sie bestehen aber nur aus Kohlenoxyd. Das Filtrat, in welchem sich die Phosphorsäure befand, wurde mit Salzsäure abgesättigt, mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt

Digitized by Google

und durch schwefelsaure Magnesia-Lösung gefällt. Nach 4—5 Stunden schon konnte der Niederschlag filtrirt werden und das Filtrat zeigte, wenn mit ammoniakhaltigem ($\frac{1}{8}$ des Volumens) Wasser ausgewaschen war, keine Spur des Doppelsalzes nach dem Abdampfen und Wiederlösen; auch Eisenchlorid zeigte in der mit Essigsäure abgesättigten Lösung keine Reaction. Diese Methode der Phosphorsäurebestimmung ist im vorliegenden Falle*) bequem und die Resultate durchaus befriedigend. Das auf dem Filter befindliche Uranoxydul wurde in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak gefällt und geglüht. Statt dieser Methode habe ich auch eine andere Art der Reduction angewendet, die ziemlich gute Resultate gab. Es wurde das phosphorsaure Uranoxyd in Wasserstoffgas so lange stark geglüht, bis die ganze Masse grün war, und dann mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron geschmolzen. Es tritt aber bisweilen, da nur ein Theil des Oxyds zu Oxydul reducirt wird, eine nachherige Lösung des Oxyds im kohlensauren Salze ein. Die Resultate der auf die vorher genannte Weise mit gutem Erfolg angestellten Analysen sind nun folgende:

1) 0,823 Grm. verloren bei 100° 0,062 = 7,5 p. C., bei 120° 0,084 = 10,2 p. C., bei 160° lange Zeit 0,11 = 13,3 p. C., geglüht 0,145 = 17,9 p. C.
2) 1,036 Grm. verloren geglüht 0,174 = 16,8 p. C. und gaben 0,43 $\dot{M}g_2\ddot{P}$ = 0,2763 $\ddot{P}$ = 26,7 p. C. und 0,569 $\dot{U}\ddot{U}$ = 0,5798 $\ddot{U}$ = 55,96 p. C.
3) 1,017 Grm. verloren bei 110° 0,123 = 12,1 p. C., geglüht 0,174 = 17,2 p. C. und gaben 0,545 $\dot{U}\ddot{U}$ = 0,5552 $\ddot{U}$ = 54,6 p. C.
4) 0,75 Grm. gaben 0,32 $\dot{M}g_2\ddot{P}$ = 0,206 $\ddot{P}$ = 27,49 p. C.

Behandelt man dieses krystallisirte phosphorsaure Uranoxyd mit Wasser, so zersetzt es sich, indem Phosphorsäure und ein wenig Uranoxyd sich löst und ein mehrbasisches phosphorsaures Uranoxyd zurückbleibt. Löst man es in Phosphorsäure auf und fällt mit Ammoniak, so scheidet sich ein gelbes Salz aus, welches nach dem Auswaschen noch Ammoniak enthält.

*) S. Weber's Abhandlung über die Bestimmung der Phosphorsäure, in Pogg. Ann. LXXIII, 137.

Digitized by Google

II.

Die Verbindung der Phosphorsäure mit 2 At. Uranoxyd erhält man auf verschiedene Weise: entweder, indem man Uranoxyd mit Phosphorsäure behandelt, oder indem man essigsaures Uranoxyd mit Phosphorsäure versetzt, oder wenn salpetersaures Uranoxyd mit $\dot{N}a_2 + \dot{H}\,\ddot{\ddot{P}}$ gefällt wird. Jedoch haben die auf diese verschiedenen Weisen dargestellten Salze nicht gleichen Wassergehalt. Sie sind alle von hellgelber Farbe und meist krystallinisch, wenigstens unter dem Mikroskop gesehen, in Wasser und Essigsäure unlöslich, in Mineralsäuren und in einem Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak löslich.

A. Die Verbindung der Phosphorsäure mit 2 At. Uranoxyd, dargestellt durch Behandeln des Uranoxyds mit verdünnter Phosphorsäure und Auswaschen, ist nicht krystallinisch, ändert beim Glühen die hellgelbe Farbe in dunkelgelbe um und nimmt beim Erkalten erstere wieder an.

1) 1,636 Grm. verloren bis 120° 0,115, von da an bis 180° 0,1155 = 7,03 p. C., beim Glühen 0,158 = 9,658 p. C.
2) 1,045 Grm. verloren geglüht 0,101 = 9,665 p. C., gaben 0,74 $\dot{U}\,\ddot{\ddot{U}}$ = 0,754 $\ddot{\ddot{U}}$ = 72,16 p. C.
3) 1,407 Grm. geglühtes Salz lieferten 1,112 $\dot{U}\,\ddot{\ddot{U}}$ = 1,133 $\ddot{\ddot{U}}$ = 80,5 p. C. und 0,423 $\dot{M}g_2\,\ddot{\ddot{P}}$ = 0,27 $\ddot{\ddot{P}}$ = 19,2 p. C. Sauerstoff der $\ddot{\ddot{P}} : \ddot{\ddot{U}} = 10{,}8 : 13{,}4 = 1 : 1{,}24 = 5 : 6{,}2$.
4) 1,043 Grm. ungeglühtes Salz gaben 0,293 $\dot{M}g_2\,\ddot{\ddot{P}}$ = 0,1874 $\ddot{\ddot{P}}$ = 17,96 p. C.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist demnach:

$$\ddot{\ddot{U}}_2\,\ddot{\ddot{P}} + 4\dot{H} \text{ oder } (\ddot{\ddot{U}}_2 + \dot{H})\,\ddot{\ddot{P}} + 3\dot{H}.$$

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
Uranoxyd	72,77	—	72,16	—
Phosphorsäure	18,11	—	—	17,96
Wasser	9,12	9,658	9,665	—

Da dieses Salz zwischen 120° und 170° kein Wasser weiter verliert, als 7,03 p. C., und das übrige erst bei stärkerer Hitze, so ist man berechtigt, diese Quantität, welche sehr nahe 3 At. entspricht (berechnet müssten es 6,9 sein), als Krystallwasser und das letzte Atom als wesentlich zur Constitution des Salzes gehörig zu betrachten. Diese Annahme wird auch durch

Digitized by Google

das Verhalten der folgenden phosphorsauren Salze bestätigt. Man könnte auch für das phosphorsaure Salz mit 1 At. Uranoxyd die Formel so schreiben: $(\ddot{U} + 2\,\dot{H})\,\ddot{\dot{P}} + 3\,\dot{H}$, und dann müsste dasselbe bei mässiger Hitze der Rechnung nach 10,5 p. C. verlieren. Zwar gab auch unter den obigen Analysen No. 1 bei 120° 10,2 p. C. und No. 3 bei 110° 12,1 p. C.; aber da beide schon wenige Grade über 120° noch Wasser verlieren und dieses durch lange anhaltende Temperatur bei 170—200° fast völlig entfernt werden kann, so habe ich die Formel $\ddot{U}\,\ddot{\dot{P}} + 5\,\dot{H}$ vorgezogen, als einen Ausdruck der Resultate der Analyse.

Wird das geglühte $\ddot{U}_2\,\ddot{\dot{P}}$ mit Wasser befeuchtet und dann über Schwefelsäure getrocknet, so nimmt es 3 At. Wasser (der Rechnung nach 7,01 p. C., der Analyse nach 6,86 p. C.) wieder auf, welche sich bis 175° austreiben lassen.

B. Phosphorsaures Uranoxyd, dargestellt durch Hinzufügen von Phosphorsäure zu einer Lösung von essigsaurem Uranoxyd, so lange noch ein Niederschlag entsteht, ist nach dem Auswaschen ein deutlich krystallinisches Pulver von etwas dunklerem Gelb als das vorhergehende und zeigt beim Glühen dieselbe Erscheinung. Es besteht, bei ungefähr 60° getrocknet, aus:

$$\ddot{U}_2\,\ddot{\dot{P}} + 7\,\dot{H} \text{ oder } (\ddot{U}_2 + \dot{H})\,\ddot{\dot{P}} + 6\,\dot{H}.$$

	Wasserhaltiges Salz.			Wasserfreies Salz.	
	Berechnet.	Gefunden.		Berechnet.	Gefunden.
		I.	II.		III.
Uranoxyd	68,10	—	67,93	80,08	80,1
Phosphorsäure	16,94	—	—	19,92	19,9
Wasser	14,96	15,74	15,2	—	—

1) 1,341 Grm. verloren bis 120° 0,171 = 12,9 p. C. Von da an trat der erste Wasserverlust bei 260° ein, 0,191 = 14,25 p. C. und zuletzt beim Glühen 0,211 = 15,74 p. C.

2) 1,29 Grm. verloren beim Glühen 0,196 = 15,2 p. C. und gaben 0,86 $\dot{U}\,\ddot{U}$ = 0,8763 $\ddot{U}$ = 67,93.

3) 0,444 Grm. geglühtes Salz gaben 0,138 $\dot{M}g_2\,\ddot{\dot{P}}$ = 0,08828 $\ddot{\dot{P}}$ = 19,9 p. C. und 0,349 $\dot{U}\,\ddot{U}$ = 0,3557 $\ddot{U}$ = 80,1 p. C. Sauerstoffverhältniss der $\ddot{\dot{P}} : \ddot{U}$ = 0,04947 : 0,05951 = 1 : 1,23 = 5 : 6,15.

Der Wassergehalt ist so hoch über der berechneten Zahl für 7 Atome, dass man eben so gut 8 Atome, welche 16,74 p. C. erfordern, annehmen könnte. Indessen ist der durch

Digitized by Google

Analyse No. 2 erhaltene Uranoxydgehalt zu hoch, denn das Salz mit 8 Atomen würde nur 66,67 p. C. $\ddot{U}$ enthalten und es ist wahrscheinlicher, dass die Analyse ein Uranoxyd ohne einen Verlust, als einen Ueberschuss ergeben haben wird.

Dieses Schwanken des Wassergehalts veranlasste mich jedoch, da ich das eben erwähnte Salz nicht lufttrocken, sondern in einem mässig erhitzten Wasserbade getrocknet, analysirt hatte, zu einer wiederholten Darstellung des Salzes und erneuerten Untersuchung seines Wassergehalts:

1,002 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren im Wasserbade und bis 120° 0,021 = 2,19, bis 160° 0,0215, von da ab nichts mehr bis zum schwachen Glühen, und der Verlust war zuletzt 0,185 = 18,46 p. C. Auf die frühere Weise durch Schmelzen zersetzt, wurden erhalten 0,637 $\dot{U}\,\ddot{U}$ = 0,6491 $\ddot{U}$ = 64,78 p. C.; die Phosphorsäure ging verloren.

Das lufttrockne Salz hat demnach die Zusammensetzung:

$$(\ddot{U}_2 + \dot{H})\,\ddot{\dot{P}} + 8\,\dot{H}$$

und von seinem Wassergehalt gehen schon bei ungefähr 60° fast 2 Atome weg. Nach dieser Formel ist seine Zusammensetzung alsdann:

	Berechnet.	Gefunden.
2 Atome Uranoxyd	65,30	64,78
1 Atom Phosphorsäure	16,26	—
9 Atome Wasser	18,44	18,46.

C. Das durch gegenseitige Zersetzung des neutralen phosphorsauren Natrons ($\dot{N}a + 2\,\dot{H}\,\ddot{\dot{P}}$) und $\ddot{U}\,\ddot{\dot{N}}$ erhaltene Salz, dem vorigen, welches bei 60° getrocknet ist, im Ansehen sehr ähnlich, ist auch ganz so wie dieses zusammengesetzt. Es besitzt denselben Wassergehalt und verliert bis 120° 6 Atome davon, das 7. erst beim Glühen. Die Resultate der Analyse sind: 0,643 Grm. verloren bis 120° 0,083 = 12,91 p. C. (die Rechnung fordert 12,84), geglüht 0,097 = 15,08 p. C. Sie gaben 0,429 $\dot{U}\,\ddot{U}$ = 0,4371 = 67,97 p. C. und 0,166 $\dot{M}g_2\,\ddot{\dot{P}}$ = 0,1062 $\ddot{\dot{P}}$ = 16,51 p. C.

D. Endlich erhielt ich noch ein Salz von derselben Zusammensetzung, als ich, um ein dreibasiges phosphorsaures Uranoxyd darzustellen, basisch-phosphorsaures Natron ($\dot{N}a_3\,\ddot{\dot{P}}$) unvollständig mit salpetersaurem Uranoxyd fällte, den Nieder-

Digitized by Google

schlag abfiltrirte und dann das Filtrat mit einem Ueberschuss von salpetersaurem Uranoxyd versetzte. Es fiel ein hellgelbes, wenig krystallinisches Pulver, von welchem eine ungewogene Menge analysirt wurde. Sie gab geglüht:

0,481 $\dot{U}\,\ddot{\ddot{U}} = 0{,}4902\,\ddot{\ddot{U}}$ auf 0,181 $\dot{M}g_2\,\ddot{\ddot{P}} = 0{,}1157\,\ddot{\ddot{P}}$; das Sauerstoffverhältniss der $\ddot{\ddot{P}} : \ddot{\ddot{U}} = 1 : 1{,}23 = 5 : 6{,}15$.

1,764 Grm. verloren bis 120° 0,231 = 13,1 p. C., geglüht 0,28 = 15,87 p. C.

III.

A. Wenn salpetersaures Uranoxyd mit einem Ueberschuss von $\dot{N}a_2\,\ddot{\ddot{P}}$ versetzt wird, so fällt ein dunkelgelbes, zusammenbackendes Salz nieder, welches sich bei noch mehr Zusatz von $\dot{N}a_3\,\ddot{\ddot{P}}$ fast ganz wieder löst. Vermeidet man letzteres und wäscht den Niederschlag völlig aus, so erhält man ein dunkelgelbes, zusammengebackenes Pulver, welches, wie die übrigen phosphorsauren Uransalze, unlöslich in Wasser ist, aber durch Essigsäure zersetzt wird. Diese Säure färbt sich gelb und nimmt Uranoxyd und Natron auf. Ich untersuchte zuerst das gelbe Pulver und fand, dass eine ungewogene Menge 0,176 $\dot{M}g_2\,\ddot{\ddot{P}} = 0{,}1126\,\ddot{\ddot{P}}$ auf 0,53 $\ddot{\ddot{U}}\,\dot{U} = 0{,}5401\,\ddot{\ddot{U}}$ gab, d. i. Sauerstoff der $\ddot{\ddot{P}} : \ddot{\ddot{U}} = 0{,}0631 : 0{,}0904 = 5 : 7{,}15$;

0,872 Grm. beim Glühen 0,051 verloren und dann zerlegt 0,594 $\dot{U}\,\ddot{\ddot{U}} = 0{,}6053\,\ddot{\ddot{U}}$ und 0,197 $\dot{M}g_2\,\ddot{\ddot{P}} = 0{,}1260\,\ddot{\ddot{P}}$ gaben.

Das Sauerstoffverhältniss der $\ddot{\ddot{P}} : \ddot{\ddot{U}}$ ist auch in der letzten Analyse $= 1 : 1{,}43 = 5 : 7{,}15$, d. h. entweder 10 : 15 oder genauer 15 : 21. Ich hielt daher dieses Salz für ein Gemenge zweier phosphorsaurer Uranoxyde, und zwar eines dreibasigen und eines zweibasigen, etwa nach der Formel: $\ddot{\ddot{U}}_2\,\ddot{\ddot{P}} + \ddot{\ddot{U}}_3\,\ddot{\ddot{P}}$ (Sauerstoffverhältniss $= 10 : 15$) oder $\ddot{\ddot{U}}\,\ddot{\ddot{P}} + 2\,(\ddot{\ddot{U}}_3\,\ddot{\ddot{P}})$ (Sauerstoffverhältniss $\ddot{\ddot{P}} : \ddot{\ddot{U}} = 15 : 21$). Indessen ergab sich doch, wenn in letzterer Analyse alle Producte zusammengezählt wurden, ein Verlust. Dieser war, wie sich durch die Behandlung mit Essigsäure zeigte, Natron, denn die essigsaure Lösung, mit Ammoniak gefällt und filtrirt, hinterliess beim Verdampfen und Glühen kohlensaures Natron. Um daher zu ermitteln, in welchem Verhältnisse dieses Alkali beigemengt und ob es vielleicht

Digitized by Google

in Verbindung mit dem phosphorsauren Salze vorhanden sei, wurden 0,467 Grm. mit Essigsäure behandelt, das Filtrat eingedampft und geglüht und der Rückstand gewogen. Letzterer betrug 0,386 und der vom geglühten Filtrat 0,088 = 18,84 p. C. Er war, nachdem die Kohle der Essigsäure völlig zerstört und anhaltend der Platintiegel in der Rothgluth erhalten worden, ganz gelb, unlöslich in Wasser und dieses ohne Reaction auf Lakmuspapier, löslich in Essigsäure; er bestand aus Uranoxyd-Natron. Nimmt man an, dass auf 2 Atome phosphorsaures Uranoxyd ($\ddot{U}_2 \dddot{P}$) 1 Atom Uranoxyd-Natron das untersuchte Salz enthalten habe, — was mit dem Sauerstoffverhältnisse der oben angeführten Analysen am besten übereinstimmt, so musste der Verlust durch Essigsäure, d. h. das Uranoxyd-Natron 19,61 p. C. ausmachen; die Analyse ergab 18,84 p. C. Das gelbe Salz, welches durch Hinzufügen einer Lösung von $\dot{N}a_3 \dddot{P}$ zu $\ddot{U} \dddot{N}$ gebildet wird, besteht demnach aus einer chemischen Verbindung des Uranoxyd-Natrons mit phosphorsaurem Uranoxyd nach der Formel: $2 (\ddot{U}_2 \dddot{P}) + \dot{N}a \ddot{U} + 3 \dot{H}$, oder, — da man nach den Gesetzen der Verwandtschaftskraft nicht wohl annehmen kann, dass eine so starke Basis, wie Natron, bei Gegenwart einer starken Säure, wie Phosphorsäure, mit einer so schwachen Säure, wie das Uranoxyd ist, verbunden sei, — aus einer Doppelverbindung von $(\dot{N}a + \ddot{U}_2) \dddot{P} + \ddot{U}_3 \dddot{P}$, deren erstes Glied der Zusammensetzung des Uranits analog ist. Vielleicht ist dieses Salz auch nur ein Gemenge aus zwei oder drei andern.

Dasselbe Salz erhielt ich gleichfalls, als ich eine Lösung von $\dot{N}a_3 \dddot{P}$ mit einer zur Zersetzung nicht hinreichenden Menge salpetersauren Uranoxyds fällte. Als ich nach Entfernung des Niederschlags durch Filtration die abgelaufene Lösung mit Ueberschuss von dem Uransalze versetzte, fiel das phosphorsaure Salz mit 2 Atomen Uranoxyd, dessen Analyse oben II, D angeführt ist. Die Zersetzung der beiden auf einander wirkenden Salze bei der Bildung des Doppelsalzes ist demnach so: $5 \ddot{U} \dddot{N}$ und $2 \dot{N}a_3 \dddot{P} = 5 \dot{N}a \dddot{N}$ und $2 \ddot{U}_2 \dddot{P} + \dot{N}a \ddot{U}$ oder $(\dot{N}a + \ddot{U}_2) \dddot{P} + \ddot{U}_3 \dddot{P}$.

B. Wenn die Fällung so bewerkstelligt wird, dass man durch einen Ueberschuss des $\dot{N}a_3 \dddot{P}$ einen Theil des gelben Nieder-

Digitized by Google

schlags wieder löst, und man untersucht den zurückbleibenden Antheil, so findet man das Sauerstoffverhältniss der $\ddot{\dot{P}} : \ddot{U} = 5 : 6{,}75 = 20 : 27$. Es ist aber dieses Salz nicht $\ddot{U}_9 \ddot{\dot{P}}_4 = 4\,\ddot{U}_2 \ddot{\dot{P}} + \ddot{U}$, sondern ein Gemenge von mehreren Verbindungen, denn mit Essigsäure behandelt und diese Lösung eingedampft und geglüht, erhält man ein Gemisch von $\dot{N}a\,\ddot{U}$ und $\dot{N}a\,\bar{C}$, es ist also wahrscheinlich auch phosphorsaures Natron beigemengt, welchem die $\bar{A}$ 1 Atom $\dot{N}a$ entzogen hat.

C. Durch eine andere Darstellungsweise glaubte ich das phosphorsaure Uranoxyd mit 3 At. Uranoxyd gewinnen zu können, indem ich eine Lösung des salpetersauren Uranoxyds mit fast gleichem Atomgewicht des $\dot{N}a_3 \ddot{\dot{P}}$ versetzte. Das niedergefallene Pulver sah nicht, wie das vorige, dunkel, sondern hellgelb aus. Beim Glühen wurde es durch die ganze Masse schwach gelblichgrün und blieb es nach dem Erkalten. Es wurde eine unbestimmte Menge davon untersucht und gab 0,3699 $\ddot{U}$ auf 0,0729 $\ddot{\dot{P}}$, das ist ein Sauerstoffverhältniss von $\ddot{\dot{P}} : \ddot{U} = 5 : 7{,}6$, also sehr nahe dasselbe wie beim vorigen Salze. Eine Beimengung von freiem Uranoxyd oder Uranoxyd-Natron vermuthend, digerirte ich das Salz mit Essigsäure. Diese zog aber nur eine höchst geringe Menge einer Uranverbindung aus, welche nach dem Abdampfen und Glühen der essigsauren Lösung gelb blieb, also wahrscheinlich Uranoxyd-Natron war. Sie betrug indess kein $\frac{1}{2}$ p. C., konnte also nicht zur chemischen Verbindung gehören. Das mit Essigsäure behandelte Pulver wurde nachher wieder untersucht und gab 0,3597 $\ddot{U}$ auf 0,07228 $\ddot{\dot{P}}$, d. i. Sauerstoffverhältniss der $\ddot{\dot{P}} : \ddot{U} = 5 : 7{,}5$, also fast genau dasselbe wie vorher. Demzufolge scheint dieses Salz eine Verbindung der phosphorsauren Salze mit 2 und mit 3 Atomen Uranoxyd zu sein. Es würde nach der Formel

$$(\ddot{U} + 2\,\dot{H})\,\ddot{\dot{P}} + \ddot{U}_3\,\ddot{\dot{P}} + x\,\dot{H}$$

zusammengesetzt sein. Die Entstehung dieser Verbindung aus $5\,\ddot{U}\,\ddot{\dot{N}}$ und $2\,\dot{N}a_2\,\ddot{\dot{P}}$ ist nur dadurch erklärlich, dass das salpetersaure Uranoxyd ein wenig überschüssige Salpetersäure enthielt.

Aus der oben erwähnten Erscheinung, dass das aus dem

Digitized by Google

salpetersauren Uranoxyd durch $\dot{Na}_3 \ddot{\dot{P}}$ gefällte gelbe Pulver in einem Ueberschuss des Natronsalzes sich fast ganz wieder auflöst, konnte man schliessen, dass es vielleicht ein Doppelsalz des phosphorsauren Natrons und Uranoxyds gebe. Indess konnte ich aus der gelben Lösung beim Abdampfen zunächst nur $(\dot{Na}_2 + \dot{H}) \ddot{\dot{P}}$ gewinnen, und beim weitern Eindampfen schieden sich immer erst aus der sehr concentrirten Lösung nach einiger Zeit kleine prismatische Krystalle von $\dot{Na}_3 \ddot{\dot{P}}$ aus, die mit der gelben Mutterlauge innig durchtränkt waren, und diese trocknete zuletzt, ohne deutliche Krystalle abzusetzen, ein.

Zusammensetzung des Uranits und Chalkoliths.

Da durch das Schmelzen mit verkohltem weinsaurem Kali-Natron eine sichere und bequeme Trennung des Uranoxyds von der Phosphorsäure zu bewerkstelligen und ich durch die Güte des Herrn Prof. G. Rose im Besitz von sehr gut krystallisirten und ziemlich von Gangart freien Exemplaren des Chalkoliths (von Gunnislake in Cornwall) und Uranits (von Autun) war, so hielt ich es trotz der sehr sorgfältigen Analysen, die Berzelius *) mit jenen Mineralien angestellt, der Mühe für werth, eine nochmalige Untersuchung vorzunehmen, namentlich um den Phosphorsäuregehalt direct zu bestimmen, den Berzelius aus dem Verlust berechnet hatte. Philipps **) hatte zwar die Phosphorsäure als phosphorsaures Bleioxyd bestimmt, indessen man weiss, dass bei der Fällung phosphorsaurer Salze durch Bleisalze in der Regel Gemenge von zweierlei phosphorsauren Bleioxyden niederfallen, und es scheint die Annahme von 16 Gran Phosphorsäure in 80 Gran phosphorsaurem Bleioxyd mehr oder weniger willkührlich, da er das gefällte phosphorsaure Bleioxyd nicht noch einmal zersetzt und seine Bestandtheile untersucht hat. Ich habe selbst Versuche gemacht, die Phosphorsäure durch Bleizucker zu bestimmen, indem ich nachher das gefällte Bleisalz zersetzte. (Dieses kann, beiläufig bemerkt, nicht durch Schwefelsäure geschehen, denn nach dem Glühen bleibt ein Gemenge von phosphorsaurem und schwefelsaurem zurück,

*) Schweigg. Journ. XLIV, 29.
**) Ebend. S. 42.

Digitized by Google

eben so beim arsensauren Salze.) Die Resultate waren aber sehr unbefriedigend.

Bei der Analyse der beiden oben genannten Mineralien verfuhr ich auf zweifache Weise: Einmal fällte ich das Kupfer aus dem in Salzsäure gelösten Chalkolith durch Schwefelwasserstoff und bestimmte es auf die gewöhnliche Weise; das Filtrat wurde mit Ammoniak gefällt, filtrirt *) und nach dem Trocknen das Filter verkohlt und mit seinem Inhalte in schmelzendes weinsaures Kali-Natron eingetragen. Die Masse wurde mit Wasser behandelt, aus dem Filtrat nach Neutralisation mit Salzsäure und Uebersättigung mit Ammoniak die Phosphorsäure durch schwefelsaure Magnesia gefällt, der Rückstand auf dem Filter aber in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak gefällt und geglüht. Zweitens wurde der Chalkolith mit dem weinsauren Doppelsalze geschmolzen, mit Wasser behandelt und aus der wässrigen Lösung die Phosphorsäure, wie oben, gefällt, der Rückstand auf dem Filter, der aus Kupfer und Uranoxydul bestand, mit Salpetersäure gelöst und durch Ammoniak gefällt. Diese Methode ist aber umständlicher, weil das gefallene Uranoxyd-Ammoniak 4—5 Mal wieder gelöst und wieder mit Ammoniak gefällt werden muss, ehe es von Kupferoxyd ganz frei wird. — Der Uranit wurde ebenfalls mit dem weinsauren Alkali geschmolzen und mit Wasser ausgelaugt, aus dem Filtrat die Phosphorsäure bestimmt, der Rückstand mit Salpetersäure gelöst und durch Ammoniak in einem bis fast an den Rand mit der Lösung gefüllten Kolben kochend gefällt und sogleich verkorkt. Nach dem Erkalten und Absetzen wurde das Uranoxyd auf einem bedeckten Filter von der Kalksalzlösung geschieden und aus letzterer durch Oxalsäure der Kalk gefällt. Auch hierbei genügt die einmalige Operation nicht, man muss das ausgewaschene Uranoxyd nochmals in Salzsäure lösen und eben so wie vorher verfahren. Beim dritten Male giebt die abfiltrirte Lösung mit Oxalsäure keine Reaction mehr.

Die Resultate der Analyse vom Chalkolith sind folgende:

1) 0,788 Grm. verloren bis 100° 0,097 = 12,31 p. C. und bei weiterem Erhitzen nach und nach immer mehr, beim Glühen

*) Das Filtrat von der ammoniakalischen Fällung reagirte nicht auf Phosphorsäure.

Digitized by Google

0,12 = 15,22 p. C. Sie gaben nach dem Schmelzen mit weinsaurem Alkali 0,185 $\dot{Mg}_2 \ddot{\dot{P}} = 0,1183 \ddot{\dot{P}} = 15,01$ p. C. und 0,452 $\dot{U} \ddot{\dot{U}} = 0,4606 \ddot{\dot{U}} = 58,45$ p. C. Das Kupferoxyd ging verloren.

2) 0,328 Grm. verloren geglüht 0,51 = 15,55 p. C. Darauf in Chlorwasserstoffsäure gelöst, blieben 0,002 erdige Bestandtheile; mit Ueberschuss von Ammoniak behandelt, löste sich das Kupfer und ein Theil Phosphorsäure (nämlich 0,0053 = 0,161 p. C.) und der Rückstand betrug 0,234 = 71,4; er wurde mit Alkali geschmolzen und gab 0,183 $\dot{U} \ddot{\dot{U}} = 0,188 \ddot{\dot{U}} = 57,2$ p. C. und $0,0442 \ddot{\dot{P}} = 13,52$ p. C. Berechnet man die 71,4 Grm. als wasserfreies phosphorsaures Salz mit 2 Atomen Uranoxyd, so enthalten sie 57,12 $\ddot{\dot{U}}$ und 14,28 $\ddot{\dot{P}}$. Das Sauerstoffverhältniss in den erhaltenen 13,681 $\ddot{\dot{P}}$ zu 57,2 $\ddot{\dot{U}}$ ist = 5 : 6,2; es hat also ein Verlust an Phosphorsäure stattgefunden.

3) 1,819 Grm., in Salzsäure gelöst, hinterliessen 0,004 erdige Bestandtheile; darauf mit H S behandelt, gelatinirte von ausgeschiedener Kieselsäure die Flüssigkeit; sie wurde daher mit Salpetersäure abgedampft, erhitzt und die $\ddot{Si}$ abfiltrirt; sie betrug 0,009 = 0,49 p. C. Von Neuem mit H S behandelt, das Cu S auf gewöhnliche Weise oxydirt und mit Kali gefällt, gab 0,15 $\dot{Cu}$ = 8,27 p. C. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak gefällt und das ausgeschiedene phosphorsaure Uranoxyd wie in No. 2 behandelt; es gab $0,41 \dot{Mg}_2 \ddot{\dot{P}} = 0,2623 \ddot{\dot{P}} = 14,4$ p. C. und $1,085 \dot{U} \ddot{\dot{U}} = 1,106 \ddot{\dot{U}} = 60,8$ p. C.

	I.	II.	III.	Mittel nach Abzug der Gangart.	Sauerstoff.	Verhältn.
Uranoxyd	58,45	57,2	60,8	59,03	9,9	6
Phosphorsäure	15,01	13,52	14,4	14,34	8,03	5
Kupferoxyd	—	—	8,27	8,27	1,66	1
Wasser	15,22	15,55	—	15,39	13,68	8
erdige Bestandth.	—	0,61	0,22	—	—	—
Kieselsäure	—	—	0,49	—	—	—

Der Uranit gab folgende Resultate:

0,602 Grm. verloren beim Glühen 0,086 = 14,3 p. C.; darauf mit verkohltem weinsaurem Kali-Natron geglüht, gab der

Digitized by Google

wässerige Auszug $0{,}13\ \dot{Mg}_2\ \ddot{\ddot{P}} = 14$ p. C. Der Rückstand vom Filter wurde in Salpetersäure gelöst, verdünnt und mit Schwefelsäure versetzt; es wurden erhalten $0{,}0095\ \dot{Ba}\ \ddot{S} = 0{,}00623\ \dot{Ba}$; die Uranoxyd- und Kalklösung wurde auf die oben angegebene Weise mit Ammoniak gefällt und diese Operation zweimal wiederholt; es wurden erhalten aus dem Filtrat durch Glühen des oxalsauren Kalkes $0{,}063\ \dot{Ca}\ \ddot{C} = 0{,}03528\ \dot{Ca} = 5{,}86$ p. C. und das Uranoxydoxydul betrug $0{,}374 = 0{,}381\ \ddot{\dot{U}} = 63{,}28$ p. C. Der Uranit besteht also in 100 Theilen aus:

			Sauerstoffgehalt.
Baryterde	1,03	0,107	1
Kalkerde	5,86 *)	1,67	
Uranoxyd	63,28	10,58	6
Phosphorsäure	14,00	7,845	8
Wasser	14,3	12,71	5.

In beiden Mineralien findet also dasselbe Sauerstoffverhältniss zwischen der Säure, den Basen und dem Wasser statt und der einfachste Ausdruck für die Zusammensetzung des Chalkoliths würde

$$(\dot{Cu} + \ddot{\dot{U}}_2)\ \ddot{\ddot{P}} + 8\ \dot{H}$$

und für die des Uranits

$$(\dot{Ca} + \ddot{\dot{U}}_2)\ \ddot{\ddot{P}} + 8\ \dot{H}$$

sein, welche Formel schon Mitscherlich (Lehrbuch d. Chem. 4. Aufl. Bd. II, S. 440) aufgenommen hat; oder, wenn man nicht annehmen wollte, dass beide Basen als 1 At. Phosphorsäure sättigend vorhanden sind, so sind es Doppelsalze nach der Formel

$$\dot{Cu}_3\ \ddot{\ddot{P}} + 2\ \ddot{\dot{U}}_3\ \ddot{\ddot{P}} + 24\ \dot{H}$$
$$\text{und } \dot{Ca}_3\ \ddot{\ddot{P}} + 2\ \ddot{\dot{U}}_3\ \ddot{\ddot{P}} + 24\ \dot{H}.$$

Die zuerst angeführte Formel $\left(\begin{matrix}\dot{Cu}\\ \dot{Ca}\end{matrix} + \ddot{\dot{U}}_2\right)\ \ddot{\ddot{P}} + 8\ \dot{H}$ empfiehlt sich durch ihre Einfachheit, und ich trage kein Bedenken, ihr den Vorzug zu geben, da durch die im Anfange dieses Aufsatzes abgehandelten Verbindungen der Phosphorsäure mit Uran-

*) Ba = 855,29. Ca = 250.

Digitized by Google

oxyd hervorgeht, dass das Phosphorsäuretrihydrat durch 2 At. Uranoxyd nicht vollständig gesättigt wird, sondern noch 1 At. Wasser bindet, welches erst bei hoher Temperatur abgegeben wird. Die Stelle dieses Wassers würden nun im Chalkolith und Uranit, im erstern Kupferoxyd, im letztern Kalkerde vertreten und beide Mineralien wären demnach phosphorsaure Salze mit 3 At. Basis und 8 At. Krystallwasser. Es scheint ausserdem diese Ansicht noch vorzuziehen zu sein der andern, nach welcher Uranit und Chalkolith aus $\begin{matrix}\dot{Cu}_3\\ \dot{Ca}_3\end{matrix}\ddot{\dot{P}} + 2\,\ddot{U}_3\,\ddot{\dot{P}} + 24\,\dot{H}$ bestehen, deshalb, weil die Verbindung $(\ddot{U}_2 + \dot{H})\,\ddot{\dot{P}}$ sich sehr leicht bildet und dieses die am häufigsten entstehende Verbindung der Phosphorsäure mit Uranoxyd zu sein scheint, während eine Verbindung $\ddot{U}_3\,\ddot{\dot{P}}$ isolirt darzustellen mir nicht gelang und selbst die oben III. C. angeführte $\ddot{U}_2\,\ddot{\dot{P}} + \ddot{U}_3\,\ddot{\dot{P}}$ in Bezug auf ihre Reinheit etwas problematisch ist. Die wichtigste Stütze aber für meine Annahme der ersteren Formel $(\dot{Cu} + \ddot{U}_2)\,\ddot{\dot{P}} + 8\,\dot{H}$ ist die künstliche Nachbildung dieses Minerals, welche auf eine einfache Weise gelang. Ich nahm das krystallinische phosphorsaure Uranoxyd $(\ddot{U}_2 + \dot{H})\,\ddot{\dot{P}} + 8\,\dot{H}$ (s. oben II. B.), kochte es eine Zeit lang mit einer Auflösung von basisch-essigsaurem Kupferoxyd, goss die Flüssigkeit vom Bodensatz ab, digerirte diesen mit Essigsäure im Ueberschuss und wusch vollständig aus. Das Product der Operation war ein grünliches Pulver, welches unter dem Mikroskop die unveränderten Krystalle des angewandten phosphorsauren Uranoxyds zeigte. Es wurde quantitativ untersucht, nachdem ich mich vorher überzeugt hatte, dass es keine Essigsäure enthielt:

1,569 Grm. verloren beim Glühen 0,229 = 14,6 p. C.; darauf in Salzsäure gelöst und mit H S gefällt, wurden aus dem oxydirten Schwefelkupfer 0,136 $\dot{Cu}$ = 8,7 p. C. erhalten.

Wie nahe diese Zahlen mit der berechneten Zusammensetzung des Chalkoliths übereinstimmen, sieht man aus der gleich folgenden Aufstellung der Zahlen. Es ist also die Annahme, dass in dem phosphorsauren Uranoxyd $(\ddot{U}_2 + \dot{H})\,\ddot{\dot{P}}$ das 1 At. Wasser durch 1 At. eines andern Oxyds ersetzt werden könne, durch das Experiment mit dem Kupferoxyd wohl bestätigt.

Digitized by Google

Nach der Formel

$$(\dot{C}u + \ddot{U}_2)\ \ddot{\dot{P}} + 8\ \dot{H} \text{ und } (\dot{C}a + \ddot{U}_2)\ \ddot{\dot{P}} + 8\ \dot{H})$$

ist die Zusammensetzung des

Chalkoliths:	Berechnet.	Gefunden.	Uranits:	Berechnet.	Gefunden.
Kupferoxyd	8,438	8,27	Kalkerde u. Baryterde	6,11	6,89
Uranoxyd	61,041	59,03	Uranoxyd	62,61	63,28 *)
Phosphorsäure	15,196	14,34	Phosphorsäure	15,58	14,00 *)
Wasser	15,325	15,39	Wasser	15,7	14,3.

Die Formel, welche Rammelsberg (in seinem 1. Supplement zum Wörterbuch der Mineralogie, S. 149) aus der frühern Berzelius'schen Analyse nach dem neuen Atomgewicht des Urans (= 750) berechnet hat, ist genau mit der vorher aufgestellten übereinstimmend, er entscheidet sich aber für $\begin{matrix}\dot{C}u_3\\ \dot{C}a_3\end{matrix}\ \ddot{\dot{P}} + 2\ \ddot{U}_3\ \ddot{\dot{P}}$. Die procentische Zusammensetzung ist mit der von mir berechneten nur so wenig differirend, als das von ihm von dem von mir angenommenen Atomgewicht des Urans (= 746,3) es ist.

Ich glaubte in dem Verhalten der salzsauren Lösung des Chalkoliths gegen Ammoniak ein Mittel zu finden, die beiden phosphorsauren Salze — wenn das Mineral aus solchen bestände — von einander zu trennen, und dann musste sich durch die Analyse zeigen, ob das Sauerstoffverhältniss im phosphorsauren Uranoxyd $\ddot{U} : \ddot{\dot{P}} = 9 : 5$ war. Die oben beim Chalkolith unter No. 2 angeführte Analyse spricht aber weder dafür noch dagegen, denn mit dem Kupferoxyd löste sich auch Phosphorsäure, aber so wenig, dass diese Quantität nicht dem Kupfersalz $\dot{C}u_3\ \ddot{\dot{P}}$ entspricht; wahrscheinlich hatte sich aber auch sogar etwas Uranoxyd gelöst, denn die Analyse ergab an diesem Oxyde beinahe einen Verlust von 3 p. C.

In Bezug auf die Analyse dieser beiden Mineralien füge ich noch die Bemerkung hinzu, die ich erst, nachdem ich die Untersuchung derselben beendet, zu machen Gelegenheit hatte, dass

*) Da der Phosphorsäuregehalt dieser Analyse ziemlich weit hinter der berechneten Zahl bleibt, so glaubte ich, es sei etwas Phosphorsäure und Kalk beim Uranoxyd, indessen konnte ich keine deutliche Reaction auf diese beiden Körper mehr wahrnehmen.

Digitized by Google

nämlich beide durch kohlensaures Ammoniak in der Kälte vollkommen zersetzt werden. Beim Chalkolith löst sich darin nach kurzer Behandlung alles Kupferoxyd, die meiste Phosphorsäure und ein Theil des Uranoxyds; nach mehrmaliger Erneuerung des kohlensauren Ammoniaks verwandelt sich dann das anfangs flockige phosphorsaure Uranoxyd in ein vollkommen krystallinisches Pulver, welches sich bei Zusatz von Wasser und Erwärmen leicht auflöst. Es zeigt dieses Pulver unter dem Mikroskop sehr deutlich die Krystallform des kohlensauren Uranoxyd-Ammoniaks. Der Uranit löst sich noch leichter, namentlich wenn Salmiaklösung zugegossen wird. Es kann dieses Verhalten zu einer bequemen Analyse dieser Mineralien dienen; denn beim Zusatz von $\dot{M}g\ \ddot{S}$ fällt alle Phosphorsäure, an die $\dot{M}g$ gebunden, und keine Spur $\dot{C}u$ oder $\dot{C}a$ oder $\ddot{U}$ scheidet sich mit aus.

Arseniksaures Uranoxyd.

Aehnlich wie die Phosphorsäure verhält sich auch die Arseniksäure zu Uranoxyd. Man erhält bestimmte Verbindungen von **1** und **2** Atomen Basis mit der Säure, ob auch mit **3** Atomen, wie eine der unten anzuführenden Analysen anzudeuten scheint, will ich nicht mit Sicherheit behaupten.

Die Untersuchung der arseniksauren Salze ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden, weil die bis jetzt üblichen Bestimmungsweisen der Arseniksäure zu unsicher sind. Durch Schmelzen mit verkohltem Weinstein liess sich natürlicherweise die Arsensäure vom Uranoxyd nicht trennen, und durch Schmelzen mit Kali oder einem kohlensauren Alkali war auch keine Abscheidung zu bewerkstelligen, weil stets fast alles Uranoxyd beim Ausziehen mit Wasser, im kohlensauren Alkali gelöst, dem arsensauren folgte. Auch durch Schmelzen mit Baryt und Ausziehen mit kohlensaurem Ammoniak versuchte ich vergeblich eine Trennung; theils kann man nicht alles Uranoxyd ausziehen, theils findet sich in der Lösung immer wieder Arsensäure. Das kohlensaure Ammoniak löst alles arsensaure Uranoxyd vollkommen auf, aber wenn man dann die Arsensäure an eine Basis, z. B. an Baryt oder Bleioxyd, zu binden versucht, so fällt, selbst wenn die Flüssigkeit noch kohlensaures Ammoniak im Ueberschuss enthält, Uranoxyd mit nieder. Auch die Methode,

Digitized by Google

das Salz in Chlorwasserstoff zu lösen, mit Eisenchlorid zu versetzen und dann mit kohlensaurem Baryt, führt zu keinem bessern Resultat, denn das Uranoxyd schlägt sich mit nieder. Es blieb daher nichts übrig, als die Verbindungen in Salzsäure zu lösen, mit schwefliger Säure zu kochen und mit Schwefelwasserstoff zu fällen. Das Filtrat davon wurde, wie gewöhnlich, mit Ammoniak gefällt und das Schwefelarsenik auf dem Filter mit Ammoniak übergossen, die durchlaufende Lösung im Wasserbade eingedampft und bis ungefähr 200° erhitzt und als $\ddot{A}s$ bestimmt. Dieses Schwefelarsenik wurde gewöhnlich noch mit Königswasser in einem Kolben oxydirt, dazu eine gewogene Menge Eisendraht, in Chlorid verwandelt, gesetzt und die ganze Flüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak gefällt. Oder es wurde, ohne das $\ddot{A}s$ zu wägen, die Lösung desselben in dem Kolben, in welchem die Oxydation stattfinden sollte, so lange erhitzt, bis alles Ammoniak verflüchtigt war, und dann Salpeter- und Salzsäure zugesetzt. Wie unbefriedigend die Bestimmung der Arseniksäure ist, wird man am besten aus einigen Vergleichen der Ermittelung desselben als $\ddot{A}s$ und der Bestimmung dieses $\ddot{A}s$, oxydirt und an $\ddot{F}e$ gebunden, ersehen. Die Bestimmung des As S_3 ist deshalb unsicher, weil sich im concentrirten Ammoniak eine geringe Menge des frei niedergefallenen Schwefels mit löst, die Bestimmung als arsensaures Eisenoxyd aber schwierig, weil, wenn nicht ein grosser Ueberschuss an Eisenoxydhydrat da ist, das arsensaure Eisen mit durch's Filter geht (diess Letztere ist mir sogar mehrmals bei grossem Ueberschuss von Eisenoxyd, und selbst bei Fällung im Kochen begegnet), und dann beim Glühen des getrockneten Niederschlags verflüchtigt sich, wenn die Temperatur zu hoch gesteigert wird, Arsensäure. Es hat daher bei den unten aufzuzählenden Analysen, wenn alle übrigen Bestandtheile sorgfältig ermittelt waren, die Berechnung der $\ddot{A}s$ aus dem Verlust fast stets ein besseres Resultat gegeben, als die directe Bestimmung derselben.

I.

Das arsensaure Uranoxyd mit 1 At. Uranoxyd bildet sich, wenn Uranoxyd oder salpetersaures oder essigsaures Uranoxyd

Digitized by Google

mit Ueberschuss von Arseniksäure eingedampft und über Schwefelsäure stehen gelassen wird. Es schiesst alsdann in kleinen, zusammengruppirten, nicht bestimmbaren gelben Krystallen an, welche, in einem Kölbchen geglüht, Wasser verlieren, bei starker Rothgluth ein weisses Sublimat ($\ddot{A}s$) geben und einen gelben Rückstand lassen. Das Salz zersetzt sich also durch starkes Glühen in arsenige Säure, Sauerstoff und ein mehrbasisches Salz, dessen Zusammensetzung ich aber nicht bestimmt habe. Gleichfalls zerlegt es sich mit Wasser ähnlich wie das phosphorsaure Salz. Es löst sich wie die noch zu erwähnenden Verbindungen der Arsensäure mit Uranoxyd in Mineralsäuren und in kohlensaurem Ammoniak, ist unlöslich in Essigsäure und Wasser. Wird die arseniksaure Lösung des Salzes mit Ammoniak gefällt, so scheidet sich ein blassgelber Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen beim Glühen Ammoniak abgiebt.

1) 1,406 Grm. verloren, 3 Stunden lang bei 120—130° erhalten, 0,128 = 9,1 p. C., 1 Stunde bei 150° erhalten 0,13 = 9,24; darauf nichts mehr; schwach geglüht, blähte es sich auf und verlor 0,2 = 14,3 p. C., bei der stärksten Rothgluth des Platintiegels gingen weisse Dämpfe fort, und als dieses Erhitzen eine Zeit lang fortgesetzt worden, war der Inhalt des Tiegels zu einer dunkelgelben Masse geschmolzen und der Verlust betrug 0,24 = 17,87 p. C.

2) 1,783 Grm. verloren bis 150° 0,192 = 10,8 p. C., beim schwachen Glühen 0,241 = 13,7 p. C. Dabei bläht sich das Salz auf, so dass es fast aus dem Gefäss steigt. Darauf mit H S behandelt und das $\ddot{A}s$ oxydirt, lieferte 2,09 $\ddot{A}s + \ddot{F}e$, hierzu waren 0,976 Eisendraht angewendet, von dem 1 Theil 1,443 $\ddot{F}e$ gab, also 0,976 = 1,408 $\ddot{F}e$, die $\ddot{A}s$ betrug demnach 0,682 Grm. = 38,2 p. C. An Uranoxyd wurden erhalten 0,843 $\dot{U}\,\ddot{U}$ = 0,859 $\ddot{U}$ = 48,17 p. C. Sauerstoffverhältniss der $\ddot{A}s : \ddot{U} : \dot{H}$ = 1 : 0,603 : 0,9 = 5 : 3,015 : 4,5. Das Wasser wird wahrscheinlich nicht ganz entfernt gewesen sein, weil ich ein zu starkes Erhitzen aus Furcht vor Zersetzung des Salzes vermeiden wollte.

Digitized by Google

Nach der Formel

$$\ddot{\dot{U}}\,\ddot{A}s + 5\,\dot{H} = (\ddot{\dot{U}} + \dot{H}_2)\,\ddot{A}s + 3\,\dot{H}$$

enthält das Salz in 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.
Uranoxyd	47,25	—	48,17
Arsensäure	37,92 *)	—	38,2
Wasser	14,83	14,3	13,7.

Vom Wasser sollte es 3 Atome bis 150° verlieren, der Rechnung nach 8,91 p. C., der Versuch gab 9,2 und 10,8 p. C. Der Versuch in No. 1 stimmt sehr nahe mit der theoretischen Zahl zusammen und es ist wohl mit Recht anzunehmen, dass das arsensaure Uranoxyd mit 1 At. Uranoxyd 2 At. Wasser so innig bindet, dass man seine Formel mit $(\ddot{\dot{U}} + \dot{H}_2)\,\ddot{A}s + 3\,\dot{H}$ bezeichnen muss. Aus diesem Grunde halte ich auch das phosphorsaure Salz, welches diesem arsensauren auch im Wassergehalte ganz entspricht, diesem analog zusammengesetzt.

II.

Arsensaures Uranoxyd mit 2 At. Uranoxyd lässt sich, wie das entsprechende phosphorsaure Salz, auf verschiedene Weise darstellen.

A. Essigsaures Uranoxyd wurde mit Arseniksäure versetzt der blassgelbe Niederschlag ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Er ist unlöslich in Wasser und Essigsäure, wie die andern arsensauren Salze des Uranoxyds, die noch weiter unten sollen angeführt werden, giebt beim Erhitzen Wasser; stark geglüht, zersetzt er sich, indem dicke weisse Dämpfe aus dem Tiegel entweichen und der Rückstand grünlich wird.

Das Salz wurde auf die vorher angeführte Weise analysirt.

1) 1,221 Grm. verloren bei 110° 0,18 = 14,74 p. C., bei 120° 0,184 = 15,07 p. C., von da an nichts weiter bis zum Glühen, wo der Verlust 0,21 = 17,2 betrug.
2) 1,116 Grm. in Salzsäure gelöst und mit H S behandelt, gaben 0,303 $\ddot{A}s$ = 0,2827 $\ddot{A}s$; dieses oxydirt und mit 0,531 Eisendraht versetzt, gab 0,97 $\ddot{A}s$ + $\ddot{F}e$ — 0,768 $\ddot{F}e$ =

*) As = 938,8.

Digitized by Google

0,202 $\ddot{A}s$ und 0,647 $\dot{U}\,\ddot{\bar{U}} = 0{,}659\,\ddot{\bar{U}} = 59{,}05$ p. C. Berechnet man die Arsensäure aus dem $\ddot{A}s$, so erhält man 25,3 p. C., aus der Bestimmung mit $\ddot{F}e$ 18,1 p. C. und aus dem Verluste nach Abzug des $\ddot{\bar{U}}$ und $\dot{H}$ (No. 1 = 17,2) 23,75 p. C. Aus beistehender Berechnung nach der Formel sieht man, dass letztere Grösse der berechneten procentischen Zusammensetzung am nächsten kommt.

Nach der Formel

$$(\ddot{\bar{U}}_2 + \dot{H})\,\ddot{A}s + 8\,\dot{H}$$

besteht das Salz in 100 Theilen aus:

	Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
Uranoxyd	59,40	—	59,05
Arsensäure	23,83	—	23,75 *)
Wasser	16,77	17,2	—

Es verliert bei 120° 8 At. Wasser, nach der Rechnung 14,904 p. C., nach dem Versuche 15,07.

B. Wenn salpetersaures Uranoxyd mit Arsensäure gekocht wird, bis ein ziemlich grosser Theil der Salpetersäure verjagt ist, und man setzt alsdann zu der Flüssigkeit Wasser hinzu, so scheidet sich ein gelbes Pulver aus, welches, mit Wasser vollkommen ausgewaschen und alsdann analysirt, dieselbe Zusammensetzung zeigte wie das eben angeführte Salz. Es unterscheidet sich von diesem durch eine etwas dunklere Farbe und scheinbar mehr krystallinisches Ansehen. Unter dem Mikroskop gesehen, besteht es aus einer grob- und feinkrystallinischen Masse.

1) 1,067 Grm. verloren im Wasserbade 0,137 = 12,83 p. C., bis 120° 0,155 = 14,53 p. C., beim Glühen 0,177 = 16,6 p. C.

2) 1,0345 gaben durch Oxydation des Schwefelarseniks und Zusatz von 0,845 Eisendraht 1,448 $\ddot{A}s + \ddot{F}e - 1{,}219\,\ddot{F}e = 0{,}229\,\ddot{A}s = 22{,}07$ p. C. und $0{,}596\,\dot{U}\,\ddot{\bar{U}} = 0{,}6073\,\ddot{\bar{U}} = 58{,}7$ p. C.

Das Salz ist also auch zusammengesetzt nach der Formel

$$(\ddot{\bar{U}}_2 + \dot{H})\,\ddot{A}s + 8\,\dot{H},$$

*) Aus dem Verluste.

Digitized by Google

denn es verliert von seinen 9 At. Wasser bis 120° 8 At., der Rechnung nach 14,9, dem Versuche nach 14,53.

C. Setzt man zu einer Lösung von salpetersaurem Uranoxyd eine Lösung von saurem arsensaurem Kali $(\dot{K} + \dot{H}_2)\ddot{A}s$, so scheidet sich ein krystallinisches blassgelbes Pulver aus, welches wahrscheinlich auch eine Verbindung von 2 At. Uranoxyd mit 1 At. Arseniksäure ist und einen andern Wassergehalt besitzt als das vorhergenannte Salz. Indessen habe ich das Salz noch nicht vollkommen rein erhalten können; es hält stets eine geringe Menge Kali zurück, die jedenfalls nicht zur chemischen Verbindung des Uransalzes gehört, denn sie beträgt zu wenig.

Wie lange man aber auch das Salz auswaschen mag, wobei wegen der sehr feinen Vertheilung desselben viel mit durch's Filter geht, immer enthält es nachher noch Kali. Abgerechnet diese Beimengung, so weisen doch die Zahlen der Analysen sehr nahe das Sauerstoffverhältniss des $\ddot{U} : \ddot{A}s = 6 : 5$ nach.

1) 0,865 Grm. verloren beim Glühen 0,097 = 11,3 p. C.
2) 0,976 Grm. verloren bis 130° 0,102 = 10,5 p. C.; geglüht 0,113 = 11,58 p. C.
3) 1,390 Grm. ungeglühtes Salz gaben nach Abscheidung der Arseniksäure als Schwefelarsenik und Oxydation des letztern 0,282 $\ddot{A}s$ = 20,3 p. C., ferner 0,830 $\dot{U}\ddot{U}$ = 0,8458 $\ddot{U}$ = 60,85 p. C. und 0,073 K Cl = 0,0377 $\dot{K}$ = 2,7 p. C.
4) 1,813 Grm., wie in No. 3 behandelt, aber vorher geglüht, gaben 1,207 $\dot{U}\ddot{U}$ = 1,23 $\ddot{U}$ = 67,84 p. C. und 0,121 $\dot{K}\ddot{S}$ = 0,0654 $\dot{K}$ = 3,6 p. C. Aus dem Verlust ergiebt sich dann 28,56 p. C. $\ddot{A}s$.

Das Sauerstoffverhältniss im $\dot{K} : \ddot{U} : \ddot{A}s$ ist = 1 : 18,6 : 16,1, das der $\ddot{A}s : \ddot{U}$ = 1 : 5,75, also nahe = 1 : 6. Will man das Kali als wesentlich zur Zusammensetzung des Salzes gehörig betrachten, so bleibt keine andere Formel wahrscheinlich als $\dot{K}\ddot{A}s + 2\ddot{U}_3\ddot{A}s$. Da aber, wie aus Analyse No. 3 ersichtlich ist, die im Salz befindliche Menge Kali zwischen 2,7 und 3,6 p. C. schwankt, so mag wohl dasselbe eine Verbindung von arseniksaurem Uranoxyd mit 2 At. Uranoxyd und 6 At. Wasser sein. Diese verlangt in 100 Theilen:

Digitized by Google

		Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.
Uranoxyd	2 $\ddot{U}$	62,91	—	—	60,85
Arsensäure	$\ddot{\ddot{A}}s$	25,25	—	—	27,6 *)
Wasser	6 $\dot{H}$	11,84	11,3	11,58	—

Auffallend ist es, dass, wenn man in den Analysen 3 und 4 den Sauerstoffgehalt des Kali's zu dem des Uranoxyds addirt und die Summe mit dem Sauerstoffgehalt der Arseniksäure vergleicht, genau das Verhältniss des $\ddot{U} : \ddot{\ddot{A}}s = 6 : 5$ sich ergiebt, so dass es fast scheint, als ob Kali das Uranoxyd vertreten könnte, wenn eine solche Annahme nicht zu gewagt erschiene.

III.

Wird zu einer Lösung von salpetersaurem Uranoxyd eine Lösung von basisch-arseniksaurem Natron ($\dot{N}a_3$ $\ddot{\ddot{A}}s$) im Ueberschuss gesetzt, so scheidet sich ein blassgelbes Pulver aus; die filtrirte Flüssigkeit enthält kein Uranoxyd mehr. Der gelbe Niederschlag erscheint schleimig und geht beim Auswaschen mit durch's Filter. Man muss ihn daher mit Salmiaklösung und dann mit verdünntem Alkohol auswaschen. Der Niederschlag wird beim Erhitzen in einem Kölbchen rothgelb, beim Erkalten nimmt er seine frühere Farbe wieder an. Bisweilen, wenn das Pulver nicht vor Hineinfallen von Staub geschützt war, wird es beim Glühen grün und verliert dabei Arsensäure, was sonst nicht der Fall ist. Durch kochende Essigsäure wird es zersetzt, aber nur in sehr geringem Grade. Es löst sich Uranoxyd, aber keine Arsensäure; ob Natron, habe ich nicht genauer untersucht.

Die Analyse dieses Salzes gab folgendes Resultat:

1) 1,11 Grm. verloren im Wasserbade 0,079 = 7,11 p. C., beim Glühen 0,11 = 9,91 p. C. Darauf mit $\ddot{S}$ und dann mit $\dot{H}S$ behandelt, gaben sie 0,241 $\ddot{\ddot{A}}s$ = 0,2251 $\ddot{\ddot{A}}s$ = 20,3 p. C., 0,656 $\dot{U}$ $\ddot{U}$ = 0,6684 $\ddot{U}$ = 60,21 p. C. und 0,15 $\dot{N}a$ $\ddot{S}$ = 0,06565 $\dot{N}a$ = 5,91 p. C. Berechnet man die Arsensäure aus dem Verluste, so erhält man 23,97 p. C.

*) Aus dem Verlust berechnet.

Digitized by Google

2) 1,005 Grm., in Salzsäure gelöst, mit H S behandelt, gaben $0{,}603\ \dot{U}\ \ddot{\bar{U}} = 0{,}6144\ \ddot{\bar{U}} = 61{,}13$ p. C.

In 100 Th. besteht also diese Verbindung aus:

	I.	II.	Mittel.	Sauerstoffgeh.	Sauerstoffverhält.
Natron	5,91	—	—	1,514	1 :
Uranoxyd	60,21	61,13	60,67	10,15	6,6 :
Arsensäure	23,97	(aus dem Verlust)		8,329	5,5 :
Wasser	9,91	—	—	8,809	5,8.

Die Verhältnisse des Sauerstoffs im $\dot{N}a : \ddot{\bar{U}} : \ddot{A}s : \dot{H}$ kommen am nächsten den Zahlen 1 : 6 : 5 : 5 und es würde demnach eine Formel dafür aufzustellen sein, welche der des Uranits und Chalkoliths ähnlich ist, nämlich:

$$(\dot{N}a + \ddot{\bar{U}}_2)\ \ddot{A}s + 5\ \dot{H}$$

und diese würde für 100 Theile folgende Zusammensetzung verlangen:

	Berechnet.	Gefunden.
Natron	6,400	5,91
Uranoxyd	60,01	60,67
Arsensäure	24,057	23,97 (aus dem Verlust)
Wasser	9,412	9,91.

Die Neigung der Alkalien, besonders des Ammoniaks, in die Verbindungen der Phosphorsäure und Arsensäure mit Uranoxyd einzutreten, ist sehr gross; denn so oft man eine dieser Verbindungen, in Salz- oder Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak fällt, so findet sich alsdann auch letzteres in der Verbindung, und zwar so fest, dass man es mit Essigsäure nicht entfernen kann. Ich versetzte unter andern Versuchen einmal salpetersaures Uranoxyd, um etwas freie Salpetersäure wegzunehmen, mit Ammoniak so lange, bis der entstehende Niederschlag beim Umrühren sich nicht mehr auflöste, und fällte hierauf das Filtrat mit $\dot{N}a_3\ \ddot{A}s$ im Ueberschuss. Ein Theil des gelben Niederschlags wurde für sich genommen und sorgfältig ausgewaschen, ein anderer wurde mit Essigsäure ausgekocht und ebenfalls ausgewaschen. Nach dem Trocknen zeigten beide dieselben Reactionen; sie wurden beim Glühen in einem Kölbchen unter Entwickelung von ammoniakalischen Dämpfen und arseniger Säure schwach grünlich. Ob diese Niederschläge, ausser Ammoniak, vielleicht noch Natron enthielten, weiss ich nicht, auch habe ich keine quantitative Analyse mit ihnen angestellt, um zu sehen, ob vielleicht das Ammoniak in solcher Menge in ihnen enthalten sei,

Digitized by Google

dass es wenigstens 1 Atom entspreche und vielleicht ein dem eben erwähnten Natronsalze ($\dot{N}a + \ddot{U}_2$) $\ddot{A}s$ entsprechendes Ammoniaksalz ($N\,\dot{H}_3\,\dot{H} + \ddot{U}_2$) $\ddot{A}s$ existire.

Vorschlag einer neuen Methode zur quantitativen Bestimmung des Arseniks.

Während der in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Versuche stellte es sich heraus, dass beim Zusatz einer Lösung von essigsaurem Uranoxyd zu der eines arsensauren Alkali's mit 2 oder 3 Atomen Basis, wenn dasselbe mit Essigsäure versetzt war, stets eine bestimmte Verbindung der Arsensäure mit Uranoxyd, nämlich ($\ddot{U}_2 + \dot{H}$) $\ddot{A}s$, niederfiel, die in Wasser, Essigsäure und Salzlösungen, z. B. in Salmiaklösung, unlöslich ist. Dieses Verhalten bewog mich, einige Versuche anzustellen zur quantitativen Ermittelung der Arsensäure auf diesem Wege.

Zunächst versetzte ich saures arsensaures Kali mit Essigsäure und essigsaurem Uranoxyd; es fiel ein gelber Niederschlag, dessen Analyse ich oben angeführt habe und der wahrscheinlich auch ($\ddot{U}_2 + \dot{H}$) $\ddot{A}s$ ist, jedoch stets etwas Kali enthielt. Die abfiltrirte Lösung aber, welche mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde, gab eine reichliche Fällung von Schwefelarsenik, es war also nicht alle Arsensäure an Uranoxyd gebunden.

Einen zweiten Versuch stellte ich auf dieselbe Weise mit dem neutralen arsensauren Natron ($\dot{N}a_2 + \dot{H}$) $\ddot{A}s$ und mit dem basischen ($\dot{N}a_3$ $\ddot{A}s$) an. Die Resultate waren günstiger, denn die durchfiltrirte Flüssigkeit, mit schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff behandelt, zeigte keine Spur Schwefelarsenik. Aber das niedergefallene arsensaure Uranoxyd war so fein vertheilt, dass es, sobald die Mutterlauge, aus der es gefallen, abfiltrirt war, beim Aufgiessen von Wasser mit durch's Filter ging. Dieser Uebelstand liess sich beseitigen dadurch, dass eine Salmiaklösung auf die letzten Portionen des Salzes, welche auf das Filter gebracht werden sollten, gegossen wurde und dann der Niederschlag mit der Salmiaklösung völlig ausgewaschen wurde; der Salmiak aber liess sich durch ein mit Alkohol von 50 p. C. vermischtes Wasser, ohne dass vom Salze sich etwas löste oder mit durch das Filter ging, auswaschen. Als sich mit dem

Digitized by Google

neutralen und basischen arsensauren Natron so gute Resultate ergeben hatten, so versuchte ich es auch von Neuem mit dem sauren Kalisalze. Ich setzte zu diesem einen Ueberschuss von Kali und erwärmte eine kurze Zeit, übersättigte mit Essigsäure und fällte mit essigsaurem Uranoxyd. Das Filtrat, mit Schwefelwasserstoff behandelt, gab nun keine Reaction auf Arsenik mehr. Zur Prüfung der Methode stellte ich nun quantitative Untersuchungen der drei verschiedenen arsensauren Alkalien an:

1) 1,312 krystallisirtes arsensaures Kali ($\dot{K} + 2\,\dot{H}$) $\ddot{A}s$ wurden mit überschüssigem Kali gekocht, mit Essigsäure übersättigt, mit essigsaurem Uranoxyd im Ueberschuss versetzt und dann mit Salmiaklösung (1 Th. auf 16 Th. Wasser) ausgewaschen und der im Niederschlag befindliche Salmiak durch alkoholhaltiges Wasser (1 Vol. Wasser mit $\frac{1}{10}$ Vol. absol. Alkohol) entfernt. Der gelbe Niederschlag wurde nach dem Trocknen im Wasserbade vom Filter entfernt, das Filter für sich auf dem Deckel verbrannt und der Niederschlag im Tiegel längere Zeit einer schwachen Glühhitze (die Rothgluth nicht erreichend) ausgesetzt. Er wog 2,905 Grm. Als $\ddot{U}_2\,\ddot{A}s$ berechnet, sind darin enthalten 0,832 $\ddot{A}s$ = 63,41 p. C. Berechnet man den Arseniksäuregehalt des ($\dot{K} + \dot{H}_2$) $\ddot{A}s$ für 100 Th., so beträgt derselbe

	Gefunden.
63,863	63,41.

2) 1,718 Grm. ($\dot{N}a_2 + \dot{H}$) $\ddot{A}s + 24\,\dot{H}$ wurden in Wasser unter Zusatz von Essigsäure gelöst, mit essigsaurem Uranoxyd gefällt und der Niederschlag, wie vorher beschrieben ist, ausgewaschen. Er betrug nach dem Glühen 1,654 Grm. $\ddot{U}_2\,\ddot{A}s$ und enthielt also 0,474 $\ddot{A}s$ = 27,6 p. C. Das Natronsalz enthält nach der Berechnung in 100 Th.:

	Gefunden.
28,61	27,6.

3) 1,256 Grm. $\dot{N}a_3\,\ddot{A}s + 24\,\dot{H}$ auf dieselbe Weise wie das neutrale Natronsalz behandelt, gaben 1,17 $\ddot{U}_2\,\ddot{A}s$ *) = 0,333 =

*) Sämmtliche Niederschläge aus allen 3 Analysen wurden mit Salzsäure gelöst, durch H S gefällt, aus dem Filtrat durch Ammoniak

Digitized by Google

26,51 p. C. Berechnet muss das Salz in 100 Theilen enthalten:

	Gefunden.
27,11	26,5.

Bei Analyse No. 2 ist der Ausfall 1 p. C. für eine genaue Bestimmung zu gross. Es war aber schon bei dem Glühen vorauszusehen, denn ich hatte die Temperatur etwas zu hoch gesteigert. Die andern beiden Versuche aber geben mit der Rechnung ein ziemlich gut übereinstimmendes Resultat. Es dürfte daher diese Methode der Bestimmung von Arseniksäure wohl Berücksichtigung verdienen, da unsere bis jetzt angewendeten Methoden sehr viel zu wünschen übrig lassen.

Gleichwohl will ich im voraus auf gewisse Vorsichtsmaassregeln bei der Anwendung dieser Bestimmungsweise aufmerksam machen, die ihre Anwendbarkeit zwar beschränken, aber doch nicht viel mehr als die Bestimmung mit Eisenoxyd.

1) Darf kein Ammoniaksalz in der zu fällenden Lösung vorhanden sein, sonst ist Ammoniak in dem arsensauren Uranoxyd mit enthalten und dieses reducirt beim Erhitzen des Niederschlags schon bei nicht hoher Temperatur denselben, indem arsenige Säure entweicht.

2) Muss, wie schon aus dem einen der oben angeführten Versuche erhellt, wenn ein saures arsensaures Alkali untersucht werden soll, dieses mit überschüssigem Kali versetzt werden, sonst wird nicht sämmtliche Arsensäure an's Uranoxyd gebunden.

3) Muss, wie sich von selbst versteht, das zu untersuchende arsensaure Salz in Essigsäure löslich sein, und wenn diess der Fall ist, kein Salz der alkalischen Erden vorhanden sein; diese fällen sich ebenfalls mit aus, indem wahrscheinlich dem Uranit ähnliche Verbindungen entstehen.

Eine Vorsichtsmaassregel darf aber besonders nicht ausser Acht gelassen werden, nämlich das auszuwaschende arsensaure Uranoxyd sorgfältig gegen das Hineinfallen von Staub auf dem Filter zu schützen.

Es würde sich allerdings demnach zunächst die Ermittelung der Arsensäure auf diesem Wege auf die Analyse arsensaurer

---

das Uranoxyd gefällt und das Filtrat hiervon zur Trockne gedampft und geglüht; es war kein Kali oder Natron vorhanden.

Digitized by Google

Alkalien beschränken; sonst muss die Säure durch Schwefelwasserstoff gefällt, mit Königswasser oxydirt, diese Lösung mit Alkali übersättigt und dann weiter wie oben verfahren werden. Das ist ja aber auch meistens der Fall, wenn jene Säure durch Eisenoxyd bestimmt werden soll. Und wenn man, wie es bisher üblich war, die Methode mit Eisenoxyd als die genauere vorzieht, so möchte ich doch der mit Uranoxyd noch bei weitem vor dieser den Vorzug geben und zwar aus folgenden Gründen:

1) Der im Wasserbade getrocknete Niederschlag des arsensauren Eisenoxyds und Eisenoxydhydrats lässt sich weit schwieriger vom Filter entfernen als der des arsensauren Uranoxyds und es wird daher verhältnissmässig mehr Arsensäure bei ersterem als bei letzterem während des Einäscherns des Filters reducirt.

2) Das arsensaure Eisenoxyd darf eben so wenig wie das Uranoxydsalz einer zu starken Glühhitze ausgesetzt werden, sonst geht auch vom Eisensalze Arsensäure fort. Dabei bietet aber das arsensaure Uranoxyd den Vortheil dar, dass sogleich, wie eine Reduction stattfindet, das Salz im Tiegel auf der Oberfläche grünlich wird, man also den Fehler bemerkt, während man beim arsensauren Eisenoxyd keine Farbenveränderung wahrzunehmen im Stande ist; man bemerkt erst den Fehler, wenn er zu gross ist, wenn nämlich Dämpfe von $\dot{A}s$ aus dem Tiegel entweichen.

3) Es ist die Bestimmung durch Eisenoxyd umständlicher, weil mehr Wägungen gemacht werden müssen, zuerst bei Ermittelung des Eisengehalts im Draht, sodann bei der Abwägung des zur Arsenbestimmung anzuwendenden Drahts, und wenn man ganz genau arbeiten will, so muss auch die Eisenchloridlösung vor der Anwendung noch filtrirt werden, lauter Umstände, welche mit der Umständlichkeit zugleich Unsicherheit herbeiführen.

Es bleiben bei der Bestimmung der Arsensäure durch Uranoxyd noch manche Umstände zu ermitteln, die dieser Methode vielleicht eine grössere Anwendbarkeit, als ich ihr bis jetzt statuire, gewähren, und es würde mir sicher zur Genugthuung gereichen, wenn ich durch diesen Vorschlag Analytiker, denen es ihre Zeit gestattet, dazu anregte, die Anwendbarkeit der Methode genauer zu prüfen.

Digitized by Google

XLIII.

Analyse des Mineralwassers von Mondorff bei Luxemburg.

Von

Dr. *P. J. van Kerckhoff.*

Im Jahre 1841 unternahm eine Gesellschaft in Luxemburg einen Bohrversuch im Dorfe Mondorff, in der Erwartung, dass die aus Lothringen herüberziehende Triasformation, welche dort so reiche steinsalzführende Schichten einschliesst, auch hier einen nicht unbedeutenden Salzgehalt zeigen würde. Ob nun gleich die Auskunft dieser etwas sanguinischen Hoffnung nicht entsprochen hat, so hatte doch das Unternehmen, ausser dem wissenschaftlichen Interesse, einen schätzenswerthen Beitrag zur Kenntniss der geologischen Verhältnisse des Landes zu liefern, den glücklichen Erfolg, eine reiche artesische Quelle aufzuschliessen, deren Analyse ich in den folgenden Blättern mittheile.

Es wird jedoch, ehe ich die erhaltenen Zahlenresultate der Analyse vorlege, vielleicht nicht überflüssig sein, Einiges über die durch das Bohrloch durchbohrten Gebirge zum Theil als kurzes Extract aus dem Bohrregister anzuführen, welches vom Herrn Obersteiger Kind, der die Arbeiten mit Ausdauer und Ueberwindung ausserordentlicher praktischer Schwierigkeiten leitete, gehalten wurde.

Der Ort Mondorff liegt ungefähr $3\frac{1}{2}$ St. südöstlich von Luxemburg unmittelbar an der französischen Grenze, unter 49° 30′ 15″ Breite und 3° 56′ 38″ Länge östlich von Paris. Das Bohrloch, nur wenig vom Dorfe entfernt, ist im Thale eines Baches angesetzt, der, aus den steilwändigen Felsen des Luxemburger Sandsteins hervortretend, an dieser Stelle sich zwischen den abgeflachteren Hügeln der eigentlichen Liasformation einen Weg bahnt. Der Bohrhausboden erhebt sich ungefähr 8 Meter über dem Spiegel des Baches und befindet sich, der nachfolgenden Messung zufolge, 108,2 Meter niedriger als das physikalische Cabinet des Athenäums zu Luxemburg.

Digitized by Google

Am 13. August 1847, während an letztgenannter Stelle das Barometer um 12 Uhr Mittags, bei 24,9° C. Lufttemperatur, 741,5 Millimeter und 21,5° C. und um 4 Uhr Nachmittags, bei 26,3° C. Lufttemperatur, 741,1 Millimeter und 21,5° C. zeigte, wurden beim Bohrloche an denselben Stunden resp. 26° C. Lufttemperatur und 751,2 Millimeter bei 25,5° C., und 28° C. Lufttemperatur und 750,9 Millimeter bei 26° C. beobachtet.

Wie man diess im Luxemburgischen so oft zu beobachten Gelegenheit hat, liegt der mit mergeligem Thon wechselnde Lias- oder Gryphitenkalk nicht immer auf den obern Schichten des Luxemburger Sandsteins, sondern eben so häufig am Fusse der steilen Felsmassen dieses letzteren, jedoch meistens noch auf dessen unteren Schichten abgelagert, ein Beweis, dass schon zur Zeit der Lias-Kalkbildung der Sandstein tief gefurcht war und steile Ufer bildete. — Beim Bohrloch ist dieses Verhalten besonders ausgesprochen, einmal durch die in der Nähe plötzlich aufhörenden Felsmassen des Sandsteins, dann durch die im Vergleich zu der gewöhnlichen Mächtigkeit desselben unbedeutende Tiefe des vom Bohrloche durchsetzten Felsengesteins, welche nur 37,23 Meter beträgt.

Das Bohrloch ist im Liasschiefer, der unmittelbar auf Liaskalk lagert, angesetzt. Der Schacht hatte eine Tiefe von 7 Metern, die anfängliche Bohrlochsweite 30 Centimeter Durchmesser, doch wurde er nach und nach in grösseren Tiefen und nach dem Einsetzen von mehrern Touren Eisenblechröhren auf 22,20 und 17½ Centimeter heruntergebracht. Nachdem die Arbeiten bis zu 715 Metern Tiefe fortgesetzt waren, ergab sich, dass die eisernen Röhren schon zu sehr oxydirt und beschädigt waren, um nicht eine neue Einfassung der damals schon längst erbohrten artesischen Quelle zu erfordern, und wurde deshalb das ganze Bohrloch bis zu einer Tiefe von 423 Metern mit Röhren von Eichenholz von 14 Centimetern innerem Durchmesser versehen, welche sich bis jetzt als sehr zweckmässig bewährt haben.

Am 17. Juni 1841 wurden die Bohrarbeiten angefangen und am 16. Juli 1846 beendigt; während dieser Zeit wurde nun, zumal unter günstigen Umständen, besonders im harten Gestein rasch vorwärts gegangen, dann wieder in mehreren Monaten, hauptsächlich im Keuper durch Nachsturz und im Muschelkalk durch Einklemmen des Bohrers, nur wenige Meter fortgeschritten. Am

Digitized by Google

letztgenannten Tage hatte man schon 16,24 Meter in einem Gebirge gebohrt, welches anfangs durch Nachfall schwer zu erkennen war, doch bei den letztern Metern sich immer deutlicher als Grauwacken-Gebirge kund gab.

Der eigentliche Zweck des Bohrens, die Auffindung von reichhaltigen, Steinsalz führenden Schichten, hörte also auf und man sah sich genöthigt, sich auf die mögliche Verwendung des artesischen Wassers zu beschränken. Dieses Wasser, jedoch nur in geringer Menge, war zuerst zu Tage gestiegen, als das Bohrloch eine Tiefe von 460 Metern erreicht hatte; diese erste Quelle wurde jedoch durch eine zweite in demselben Gestein (buntem Sandstein) übertroffen, die in ansehnlicher Menge aus einer Tiefe von 502 Metern emporstieg.

Dass diese Quelle wirklich eine bedeutende Menge Wasser liefert, geht aus einer Messung hervor, die am 13. Januar 1847 vom Herrn Architekten Eydt vorgenommen wurde und aus welcher ersichtlich ist, dass sie in jeder Minute 606 Litres, also 36360 Litres in der Stunde liefert.

Es mag jetzt hier das Verzeichniss folgen der vom Bohrloche durchsunkenen Gebirgsformationen.

Von 0,00— 11,14	Liasschiefer und Kalkstein			
„ 11,14— 16,88	fester Kalkstein mit Schwefelkies			
„ 16,88— 30,35	blauer, sehr kalkiger Sandstein	Luxemburger Sandstein.	Liasformation.	
„ 30,35— 34,02	blauer, sehr kalkiger Sandstein, schiefrig			
„ 34,02— 41,50	sehr fester kalkiger Sandstein			
„ 41,50— 54,11	Sandstein mit Quarzconglomeration			
„ 54,11—128,99	blauer und rother Mergel mit Bänken von festem weissem Mergelstein	Oberer Keuper-Mergel.	Keuper-Formation.	
„ 128,99—146,00	*idem* mit Spuren von Salz u. Gips			

Digitized by Google

Von 146,00—149,40	ganz fester Dolomit.	Oberer Keuper-Mergel.	Keuper-Formation.
„ 149,40—156,17	rother und blauer Mergel und weiter Gips und Anhydrit.		
„ 156,17—158,85	rother mergeliger Sandstein mit Quarzconglomeraten.	Keuper-Sandstein.	
„ 158,85—172,67	fester Anhydrit u. Schieferlatten, dann blauer Mergel mit Gips.	Mittlerer und unterer Keuper-Mergel mit Keuper-Gips.	
„ 172,67—178,12	dunkler Salzthon, dann blauer Mergel u. wieder dunkler Salzthon mit Gips und Anhydrit.		
„ 178,12—247,23	zuerst quarziges Gestein, dann abwechselnd blauer und rother Mergel mit Gips u. Anhydrit in Bänken.		
„ 247,23—255,80	fester Gips u. Anhydrit mit wenig Mergel.		
„ 255,80—260,13	blauer und rother Mergel, mit Anhydrit u. Gips wechsellagernd.		
„ 260,13—275,21	fester Dolomit und mergeliger Kalkstein.		Muschelkalkformation.
„ 275,21—276,00	grauer Sandstein.		
„ 276,00—305,61	fester Kalkstein und Dolomit mit blauen Thonlagen.		
„ 305,61—340,04	grauer und blauer Kalkstein mit Mergel.		
„ 340,04—343,60	blauer Thon und Gips, dann Kalkstein mit Quarzkörnern.		

Digitized by Google

Von 343,60—347,34	Stinkkalk.	
„ 347,34—363,57	grauer Gips mit grauem und blauem Mergel.	Muschelkalkformation.
„ 363,57—373,16	fester Anhydrit mit wenig Mergel.	
„ 373,16—384,34	grauer Mergel und fester Gips.	
„ 384,34—388,00	dunkler bituminöser Kalkstein mit kleinen Lagen Anhydrit und Gips mit wenig Quarz.	
„ 388,00—394,53	rother und blauer Mergel mit dichtem und Fasergips.	
„ 394,53—397,42	bituminöser Mergel mit Kalkstein und rothem Thon.	
„ 397,42—402,30	sandiger Quarz mit Mergel und Gips.	Formation des bunten Sandsteins.
„ 402,30—411,63	blauer und rother Mergel mit Sandsteinstückchen.	
„ 411,63—413,13	fester quarziger Sandstein.	
„ 413,13—416,27	blauer und rother Mergel mit Gips und Quarz.	
„ 416,27—418,84	rother Sandstein.	
„ 418,84—449,48	blauer und rother Mergel mit Gips und Zwischenlagen von Sandstein.	
„ 449,48—518,41	rother Sandstein mit einzelnen Zwischenlagen von Sand.	
„ 518,41—596,00	rother und weisser Sandstein, bisweilen thonig.	
„ 596,00—598,50	grober Sand.	
„ 598,50—617,15	weisser grobkörniger Sandstein mit Zwischenlagen von Sand.	
„ 617,15—708,85	weisser und rother Sandstein, hier und da conglomeratartig.	
„ 708,85—709,15	rother thoniger Mergel mit Bleiglanz.	
„ 709,15—711,00	brauner thoniger Sandstein.	
„ 711,00—713,76	Kies und Conglomerate.	
„ 713,76—730,00	Grauwacken-Gebirge.	

Digitized by Google

Es sind also durchbohrt worden:

Die Liasformation	mit 54,11	Metern.
„ Keuperformation	„ 206,02	„
„ Muschelkalkformation	„ 137,29	„
„ Formation des bunten Sandsteins	„ 316,34	„
und eingedrungen in die Grauwacke	„ 16,24	„
	730,00	Meter.

Die Tiefe des Mondorffer Bohrloches ist demnach noch bei weitem beträchtlicher als die des Bohrloches von Grenelle, welches nur 547 Meter misst, ja selbst als die des Bohrlochs von Neusalzwerk bei Minden, welches Ende 1845 eine Tiefe von 693,63 Metern erreicht hatte. (G. Bischof, Geologie, Bd. I, S. 154.) Wenn man die verhältnissmässig kurze Zeit (6 Jahre) und die ausserordentlichen Schwierigkeiten in Betracht zieht, mit welchen man zu kämpfen hatte, so gebührt dem Herrn Kind alle Anerkennung für solche Leistungen, zu denen die von ihm an den üblichen Bohrgeräthschaften angebrachten Verbesserungen nicht wenig beigetragen haben.

Vergleicht man die vom Bohrloche durchsetzten Schichten mit denen, die an andern Orten des Grossherzogthums Luxemburg zu Tage liegen, so wie auch mit dem beim Bohrversuche zu Cessingen erhaltenen und von dem Herrn Rost veröffentlichten Resultate, so findet eine ziemlich genaue Uebereinstimmung statt; nur tritt die Mächtigkeit der Triasformation zu Mondorff bedeutender auf, was auch wohl zu erwarten war, da sie an diesem Orte von ihrem Ausgehenden weiter entfernt ist.

Dieselbe conglomeratartige und schiefrige Structur, welche bei 40 und 54 Metern beobachtet wurde, findet sich auch an Stellen, wo ein Thaleinschnitt die Ueberlagerung des Keupers, durch Luxemburger Sandstein entblösst, darbietet, so bei Hostert und im Merscherthal.

Das Auftreten eines Salzgehaltes in den obern Keuper-Mergeln wurde eben so wie hier auch bei Cessingen beobachtet. Die Anwesenheit einer Dolomitschicht bei 146—149 Metern steht in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen des Herrn Elie de Beaumont an mehrern Orten Luxemburgs und Lothringens, wo der Keuper zu Tage liegt.

Auffallend ist die geringe Entwickelung des Keuper-Sand-

Digitized by Google

steins, der auch nur einmal als wirkliches Lager vorkommt, ohne dass sich mehr als Andeutungen von quarzigem Gestein wiederholen. Man findet übrigens an manchen zu Tage kommenden Stellen des Keupers ein gleiches Verhalten.

Die Muschelkalkformation zeigt hier dieselbe dolomitische Natur, wie sie es am Ausgehenden, z. B. an der Mosel und am Fusse der Ardennen, thut, wo nicht selten 40 bis 44 Procent kohlensaure Magnesia darin vorkommen. Ihre untern Schichten trennen sie nicht scharf vom bunten Sandstein. Deshalb habe ich das erste Auftreten von Sand und Quarz als Anfang des letztern bezeichnet und die Schichten zwischen 347 und 397 Metern Tiefe, welche sich übrigens durch grösseren Gehalt an Gips und Anwesenheit von thonigen und kalkigen Mergeln unterscheiden, zum Muschelkalk gerechnet.

Schon am 11. Sept. 1845, da das Bohrloch eine Tiefe von 671 Metern erreicht hatte, schien es interessant, die Zunahme der Temperatur zu messen. Diese Messung wurde von Herrn Welter aus Paris mit zwei Ausflussthermometern vorgenommen, die beide beim Experimente gleiche Temperatur, nämlich 34° C. anzeigten. Zu derselben Zeit hatte das Wasser eines nahen, 5 Meter tiefen Brunnens eine Temperatur von 11,5° C. Es ergiebt sich hieraus eine Zunahme von 1° C. für 29,6 Meter Tiefe; im Bohrloche von Grenelle wurde 1° C. für 30 Meter, in dem von Neusalzwerk 1° C. für 29,8 Meter gefunden.

Bei der Messung waren die Thermometer 169 Meter tiefer versenkt, als die Stelle, wo das artesische Wasser hervortrat; die Beobachtung konnte deshalb als von der Temperatur dieses Wassers ziemlich unabhängig angenommen werden. Da nun nach dem Gesetze der stetigen und gleichmässigen Zunahme der Temperatur in einer Tiefe von 502 Metern, aus welcher das Wasser hervortritt, dem obigen Versuche zufolge 28,1° C. gefunden werden mussten, dieses Wasser aber beim Ausfliessen nur eine constante Temperatur von 24,75° C. zeigt, so schien es mir wichtig, zu erfahren, ob dieses Wasser wirklich in seinem aufsteigenden Laufe einer so bedeutenden Temperaturerniedrigung von 3,35° C. unterliegt. Am 13. Januar 1848 liess ich in Gemeinschaft mit den Herren Eydt und Lion in dieser Absicht zwei Ausflussthermometer bis zu einer Tiefe von 502 Metern hinunter. Nach einstündigem Verweilen im Bohrloche zeig-

Digitized by Google

ten beide Thermometer übereinstimmend eine Temperatur von 24,75° C. in dieser Tiefe an, das heisst genau denselben Grad, der im nämlichen Augenblicke im oben herausfliessenden Wasser beobachtet wurde.

Die Lufttemperatur war damals 0° C.; doch übt diese keinen Einfluss aus, da am 29. Juni 1847, an welchem Tage das Thermometer im Schatten ungefähr 25° C. zeigte, das Mineralwasser denselben Hitzegrad von 24,75° C. besass.

Aus diesen Beobachtungen geht demnach erstens hervor, dass das Wasser bei seiner Aufsteigung gar keinen Temperatur-Verlust erleidet, und zweitens, dass diese Temperatur niedriger ist als diejenige, welche der Tiefe, aus welcher es hervortritt, entspricht.

Was den ersten Punct betrifft, so erklärt sich dieses Verhalten sehr leicht durch die bedeutende Wassermenge, welche seit mehr als zwei Jahren unaufhörlich ausfloss, und durch die geringe Wärmeleitung des eichenen Holzes, aus welchem die Aufsteigröhren verfertigt sind. Der zweite Umstand scheint darauf hinzudeuten, dass die wasserführende Schicht in nicht zu grosser Ferne zu Tage kommt, wodurch die Temperatur des eindringenden Wassers anfänglich niedrig gehalten und ihm keine hinlängliche Zeit vergönnt wird, durch längeren Aufenthalt in der Tiefe einen dieser Tiefe entsprechenden Hitzegrad anzunehmen. Es ist nun klar, dass das unterirdische Wasser des bunten Sandsteins dem Ausgehenden dieser Formation seinen Ursprung verdankt, und da der zu Tage liegende bunte Sandstein sich als ein mehr oder weniger breites Band östlich von Mondorff am Abhange des Hundsrückens und nordwestlich an dem der Ardennen in Entfernungen von 3 bis 10 Stunden hinzieht, so scheint mir die obige Erklärung mit der Wahrscheinlichkeit nicht im Widerstreit zu sein.

Das zur Analyse verwendete Wasser war unmittelbar aus dem Bohrloche beim Ausfluss entnommen und in mit eingeriebenen Stöpseln versehene Flaschen gebracht, welche damit ganz ausgefüllt wurden.

Digitized by Google

Bestimmung des specifischen Gewichts.

a) Eine mit einem gut verschliessbaren Glasstopfen versehene Flasche, mit destillirtem Wasser gefüllt, wog bei 21,5° C. nach Abzug des Gewichts der Flasche	83,8172	Grm.
dieselbe mit Mondorffer Wasser gefüllt, ebenfalls bei 21,5° C.	84,7682	„
Specifisches Gewicht bei 21,5° C.	1,01129	„
b) Dieselbe Flasche mit destillirtem Wasser bei 21° C.	83,8212	„
dieselbe Flasche mit Mondorffer Wasser, ebenfalls bei 21° C.	84,7722	„
Specifisches Gewicht bei 21° C.	1,01134	„

Qualitative Analyse.

Beim Ausfluss aus dem Bohrloche ist das Wasser vollkommen klar, trübt sich aber schon bald unter Entwickelung kleiner Bläschen und setzt nach längerer Zeit, so wie beim Erhitzen, einen bräunlichgelben Niederschlag ab.

Blaues Lakmuspapier wird von dem ungekochten Wasser nur wenig geröthet und nimmt, der Luft ausgesetzt, seine ursprüngliche Farbe wieder an. Das gekochte Wasser bringt keine Farbenveränderung hervor.

Durch Kalkwasser entsteht eine weissliche Trübung. Der durch basisch-essigsaures Bleioxyd hervorgebrachte Niederschlag ist rein weiss, also keine Spur von Schwefelwasserstoff. Das gekochte Wasser giebt mit:

salpetersaurem Silberoxyd einen bedeutenden weissen, in Salpetersäure unlöslichen, in Ammoniak völlig löslichen Niederschlag (Chlor),

mit angesäuertem Chlorbaryum einen weissen Niederschlag (Schwefelsäure),

mit oxalsaurem Ammoniak, nach Zusatz von Chlorammonium, einen bedeutenden weissen Niederschlag (Kalk) und nach Entfernung dieses mit Ammoniak und phosphorsaurem Natron einen krystallinischen, in Säuren löslichen (Magnesia).

Mit Aetzbaryt gekocht und von dem Ueberschuss dieses durch kohlensaures und kaustisches Ammoniak befreit, ausge-

Digitized by Google

dampft und geglüht, bleibt ein Rückstand, der die blaue Spiritusflamme stark gelb färbt und der, in wässerigem Weingeist aufgelöst, mit Platinchlorid einen geringen Niederschlag giebt (Natron und Kali).

Der durch Kochen entstandene Niederschlag löst sich völlig in Salzsäure unter Entwickelung von Kohlensäure. In dieser sauren Lösung bringt Ammoniak einen braunrothen Niederschlag hervor, der durch Schwefelammonium geschwärzt wird; Salzsäure löst dieses Schwefelmetall sehr leicht auf (Eisen).

Die ammoniakalische Lösung bringt mit den gewöhnlichen Reagentien die charakteristischen Niederschläge von Kalk und Magnesia hervor und enthält auch schwache Spuren von Mangan.

Das ungekochte Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure bis zur völligen Trockne verdampft, hinterlässt beim Wiederauflösen der mit starker Salzsäure befeuchteten Masse einen weissen, sandig anzufühlenden Rückstand (Kieselsäure).

Die Mutterlauge von 40 Litern, welche bis auf 1 Litre ausgedampft waren, wurde beim Zusatz von Chlor stark gelb; mit Aether geschüttelt, ging die Farbe auf diesen über; durch Kali entfärbte sich der Aether; und die alkalische Lösung, mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure erwärmt, stiess reichliche Brom-dämpfe aus. Mit Stärkekleister und Chlor vermischt, brachte diese Mutterlauge eine geringe blaue Färbung hervor, welche jedoch weit stärker hervortrat, wenn die Mutterlauge selbst abgedampft und mit Alkohol extrahirt wurde (Jod).

Lithion, Alaunerde, Phosphorsäure und Fluor konnten im Verdampfungsrückstande des Wassers nicht aufgefunden werden.

Beim Verdampfen einer gewissen Quantität Wassers und starkem Erhitzen des Rückstandes trat eine kaum sichtbare Färbung ein; fixe organische Substanzen sind also in keiner bemerkbaren Menge anwesend.

20 Litres Wasser mit Zusatz von Salzsäure bis nahe zur Trockne ausgedampft und mit kaustischem Kali erhitzt, gaben nicht die geringste Spur von Ammoniak.

Das beim Ausströmen des Wassers aus dem Bohrloch sich entwickelnde Gas verhält sich nach Absorption der Kohlensäure als Stickstoff mit Spuren von Sauerstoff.

Eine grössere Menge des Absatzes, welcher sich beim Bohrloch in den Röhren bildet, wurde der Analyse unterworfen;

Digitized by Google

derselbe wurde in warmer Salzsäure gelöst, die Lösung filtrirt, mit schwefliger Säure gekocht, bis zum Verschwinden von jeder Spur dieser letzteren, und einem Strome von Schwefelwasserstoff ausgesetzt.

Es entstand ein schön gelber Niederschlag, der sich mit der grössten Leichtigkeit, mit Ausnahme einiger wenigen schwarzen Pünctchen, in kaustischem Ammoniak löste; diese schwarzen Theilchen in möglichst wenig Salpetersäure gelöst, gaben mit Ferrocyankalium eine geringe bräunliche Trübung (Kupfer). Der gelbe Niederschlag wurde in Schwefelammonium gelöst und die filtrirte Lösung durch Essigsäure niedergeschlagen, der ausgewaschene Niederschlag getrocknet, mit einer Mischung von Soda und Cyankalium in einem Strome trockner Kohlensäure erhitzt und auf diese Weise ein sehr starker Metallspiegel erhalten. Dieser Metallspiegel in ein wenig kalter Salpetersäure aufgelöst, gab mit salpetersaurem Silberoxyd den charakteristischen gelben Niederschlag.

Auch löste er sich sehr leicht und vollkommen in kochender Salpetersäure und brachte eine Flüssigkeit hervor, aus welcher sich durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak und einem ammoniakalischen Magnesiasalze die so charakteristischen Krystalle der arseniksauren Ammoniak-Talkerde absetzten.

Der ausgelaugte Rückstand hinterliess eine kleine Menge Metallkörner, die sich in Königswasser vollkommen lösten, mit Salpetersäure dagegen eine weisse Trübung gaben, welche durch doppelt-weinsaures Kali beinahe ganz verschwand; die weinsaure Lösung gab mit Schwefelwasserstoff einen bräunlichgelben Niederschlag (Antimon nebst Spuren von Zinn).

Dass keine beträchtliche Menge von Zinn, wenigstens nicht als Zinnoxydul, in dem Absatz enthalten war, ging auch schon daraus hervor, dass die salzsaure Lösung durch schweflige Säure keineswegs gefärbt wurde.

Quantitative Analyse.

1. Bestimmung der Kieselsäure.

a) 804,7236 Grm. Wasser gaben 0,0066 Grm. Kieselsäure = 0,00082 p. C.
b) 878,8524 „ „ „ 0,0054 „ „ = 0,00061 „
Mittel 0,00072 „

Digitized by Google

2. Bestimmung der Schwefelsäure.

a) 292,9508 Grm. Wasser gaben 0,8219 Grm. schwefelsauren Baryt = Schwefelsäure 0,09642 p. C.
b) 292,9508 Grm. Wasser gaben 0,8247 Grm. schwefelsauren Baryt = Schwefelsäure 0,09663 „
Mittel 0,09656 „

3. Bestimmung des Totalgehalts an Kohlensäure.

345 Cubikcentimeter Wasser = 348,9019 Grm. gaben, mit Chlorcalcium und Ammoniak an der Quelle gefällt:

a) kohlensaure Erden, bei 100° getrocknet, 0,2376 Grm.
b) „ „ „ „ „ 0,2430 „
c) „ „ „ „ „ 0,2370 „
d) „ „ „ „ „ 0,2314 „
0,9490 „

Von diesen 0,9490 gaben, mittelst des Apparates von Fresenius und Will,

a) 0,4140 Grm. 0,0805 Kohlensäure = 0,01322 p. C.
b) 0,4097 „ 0,0707 „ = 0,01278 „
Mittel 0,01300 „

4. Bestimmung des Broms.

Der Verdampfungsrückstand von 40 Litern = 40452,4 Grm. wurde mit Wasser ausgelaugt, die Lösung mit kohlensaurem Natron zur Trockne verdampft, der Rückstand wiederholt mit Alkohol ausgezogen, der alkoholische Auszug zur Trockne verdampft, der Rückstand auf's Neue mit Alkohol extrahirt, abgedampft und mit Wasser aufgenommen.

Von den 316 Grm. erhaltener Flüssigkeit gaben 139 Grm. einen Niederschlag von Chlor-Brom-Silber, der 14,8503 Grm. wog.

12,1530 Grm. dieses Niederschlags verloren, im trockenen Chlorgasstrome geschmolzen, 0,6920 Grm. Es berechnet sich hieraus ein Gehalt von Brom = 0,00854 p. C.

5. Bestimmung des Jods.

Der Verdampfungsrückstand von 20 Litern = 20226,2 Grm., eben so wie *sub* No. 4 mit Wasser und Alkohol behandelt, gab einen Salzrückstand, der in Wasser aufgelöst und mit Palladiumchlorür gefällt wurde. Es wurden 0,0025 Grm. im luftleeren Raume getrockneten Palladiumjodürs erhalten.

Digitized by Google

Diese entsprechen in Procenten 0,0000087 Jod oder 0,0000095 Jodmagnesium.

6. Bestimmung des Chlors.

a) 146,3132 Grm. Wasser gaben 4,5694 Grm. Chlor-Brom-Silber	= 3,12303	p. C.
b) 146,3132 Grm. Wasser gaben 4,5726 Grm. Chlor-Brom-Silber	= 3,12521	,,
c) 146,3132 Grm. Wasser gaben 4,5676 Grm. Chlor-Brom-Silber	= 3,12179	,,
d) 146,3132 Grm. Wasser gaben 4,5704 Grm. Chlor-Brom-Silber	= 3,12371	,,
Mittel	3,12344	,,
0,00854 Brom geben Brom-Silber	0,02007	
0,0000087 Jod geben Jod-Silber	0,00002	0,02009 ,,
bleibt für Chlor-Silber	3,10335	,,
enthaltend Chlor	0,76744	,,

7. Bestimmung des Eisens.

a) 658,4094 Grm.	Wasser	gaben	0,0100	Grm.	Eisenoxyd	= 0,00152	p. C.
b) 877,8792	,,	,,	,,	0,0136	,,	,,	= 0,00155	,,
c) 878,8524	,,	,,	,,	0,0140	,,	,,	= 0,00159	,,
						Mittel	0,00155	,,

8. Bestimmung des Totalgehaltes an Kalk.

a) 804,7226 Grm. Wasser gaben 3,3317 Grm. kohlensauren Kalk = Kalk	0,23185	p. C.
b) 878,8524 Grm. Wasser gaben 3,6322 Grm. kohlensauren Kalk = Kalk	0,23144	,,
c) 585,9792 Grm. Wasser gaben 2,4346 Grm. kohlensauren Kalk = Kalk	0,23279	,,
d) 805,7214 Grm. Wasser gaben 3,3497 Grm. kohlensauren Kalk = Kalk	0,23284	,,
Mittel	0,23223	,,

9. Bestimmung des beim Kochen niedergeschlagenen Kalkes.

a) 658,4094 Grm. Wasser gaben 0,0554 Grm. kohlensauren Kalk = Kalk	0,00471	p. C.
b) 877,8792 Grm. Wasser gaben 0,0762 Grm. kohlensauren Kalk = Kalk	0,00486	,,
Mittel	0,00479	,,

10. Bestimmung des beim Kochen aufgelöst bleibenden Kalkes.

878,8524 Grm. Wasser gaben 3,5891 Grm. kohlensauren Kalk = Kalk 0,22893 p. C.

Digitized by Google

11. Bestimmung des Totalgehaltes an Magnesia.

a) 804,7226 Grm. Wasser gaben 0,4526 Grm. phosphorsaure Magnesia = Magnesia 0,02060 p. C.
b) 878,8524 Grm. Wasser gaben 0,5039 Grm. phosphorsaure Magnesia = Magnesia 0,02100 „
c) 585,9792 Grm. Wasser gaben 0,3282 Grm. phosphorsaure Magnesia = Magnesia 0,02052 „
Mittel 0,02071 „

12. Bestimmung der beim Kochen niedergeschlagenen Magnesia.

658,4094 Grm. Wasser gaben 0,0055 Grm. phosphorsaure Magnesia = Magnesia 0,00031 p. C.

13. Bestimmung der beim Kochen aufgelöst bleibenden Magnesia.

878,8524 Grm. Wasser gaben 0,4846 Grm. phosphorsaure Magnesia = Magnesia 0,02020 p. C.

14. Bestimmung der Alkalien.

Das bis auf zwei Drittel eingedampfte Wasser wurde mit Baryt gekocht und filtrirt; der Barytüberschuss wurde durch kohlensaures Ammoniak gefällt, das Filtrat eingedampft, erhitzt, mit Salzsäure befeuchtet und nochmals bis zum gelinden Rothglühen erhitzt. — Beim Auflösen in Wasser blieb ein geringer Rückstand, dessen Gewicht vom Totalgewicht abgezogen wurde. Das Kali wurde mittelst Platinchlorid bestimmt. 585,8320 Grm. Wasser gaben 5,2298 Chlornatrium und Chlorkalium.

Diese 5,2298 Grm. gaben 0,3950 Grm. Kaliumplatinchlorid.
Hieraus ergiebt sich: Chlornatrium 0,87212 Grm.
Chlorkalium 0,02059 „

15. Bestimmung der Gesammtmenge der fixen Bestandtheile.

219,4698 Grm. Wasser wurden, zur Verhinderung einer Zersetzung der Magnesiumsalze, mit 1,0635 Grm. geglühtem kohlensaurem Natron versetzt, abgedampft und scharf getrocknet. Der Rückstand, nach Abzug des zugesetzten kohlensauren Natrons, wog 3,1622 Grm. = 1,44083 p. C.

16. Bestimmung des Stickstoffgases.

Das aus einem ganz gefüllten Glasballon von 1370 Cubikcentimetern Inhalt entwickelte Gas hatte bei $24\frac{3}{4}^{0}$ C. und 731,3

Digitized by Google

Mm. Druck ein Volumen von 28½ Cubikcentimetern, nachdem alle durch kaustisches Kali absorbirbare Gase entfernt waren. Es berechnet sich daraus ein Gehalt von Stickstoff

nach dem Volumen 1,83 p. C.
nach dem Gewicht 0,00228 p. C.

17. Freie Kohlensäure.

Nach 3 ist der Totalgehalt an Kohlensäure		0,01300	p. C.
Davon sind gebunden:			
an Kalk	0,00376		
„ Magnesia	0,00033		
„ Eisenoxydul	0,00085		
		0,00494	„
Also freie Kohlensäure		0,00806	„

18. Controle der Kalkbestimmungen.

Nach 9 enthält der durch Kochen entstehende Niederschlag	0,00479	Kalk.
„ 10 „ das gekochte Wasser	0,22893	„
Summe	0,23372	„
„ 8 ist der Totalgehalt	0,23223	„

19. Controle der Magnesiabestimmungen.

Nach 12 enthält der durch Kochen entstehende Niederschlag	0,00031	Magnesia.
Nach 13 enthält das gekochte Wasser	0,02020	„
Summe	0,02051	„
Nach 11 ist der Totalgehalt	0,02071	„

20. Controle der Chlorbestimmungen.

In 0,87212 Chlornatrium sind enthalten	0,52922	Chlor.
In 0,02059 Chlorkalium sind enthalten	0,00979	„
Mit 0,11418 Calcium sind verbunden	0,20242	„
Mit 0,01113 Magnesium sind verbunden	0,03127	„
Summe	0,77270	„
Nach 6 wurden direct gefunden	0,76744	„

21. Bestimmung der schweren Metalloxyde im Absatz.

Eine beliebige Quantität des Absatzes wurde mit Salzsäure behandelt, die Flüssigkeit abfiltrirt, mit schwefliger Säure gekocht und einem Strome von Schwefelwasserstoff ausgesetzt. Die gewaschenen Schwefelmetalle, bei 100° getrocknet, wogen

Digitized by Google

0,1487 Grm. — Von der durchgelaufenen Flüssigkeit wurde ein Fünftel durch Salpetersäure oxydirt, von ausgeschiedenem Schwefel abfiltrirt und durch Ammoniak niedergeschlagen. Der geglühte Niederschlag wog 0,9226 Grm. — Es ergiebt sich hieraus als Verhältniss der Schwefelmetalle zum Eisenoxyd: 1 Schwefelmetalle zu 31 Eisenoxyd. 0,0719 Grm. dieser Schwefelmetalle, wovon ein anderer Theil sich augenblicklich mit kaum bemerkbarem Rückstande in kaustischem Ammoniak löste, wurden mit rauchender Salpetersäure oxydirt, die verdünnte Lösung von dem Antimonoxyd abfiltrirt, durch Chlorbaryum niedergeschlagen und der abfiltrirte schwefelsaure Baryt geglüht. Es fanden sich von diesem 0,1844 Grm. — 100 Theile Schwefelmetalle enthalten demnach 35,26 Theile Schwefel.

Wenn man nun die äusserst geringen Spuren Kupfer und Zinn nicht beachtet, so lässt sich aus diesen Daten der Gehalt des Wassers an arseniger und antimoniger Säure berechnen.

$$\text{Arsenik} + \text{Antimon} = \text{Schwefelmetalle} - \text{Schwefel},$$
$$x + y = \varphi - \varphi'.$$
$$\text{Schwefel d. Arsensulfürs} + \text{Schwefel d. Antimonsulfürs} = \text{Schwefel}$$
$$\frac{600}{936{,}48}\,x + \frac{600}{1612{,}90}\,y = \varphi'.$$

100 Theile Schwefelmetalle bestehen also aus 68,15 Theilen Arsensulfür und 31,85 Theilen Antimonsulfür, correspondirend mit 54,84 Theilen arseniger Säure und 27,53 Theilen antimoniger Säure.

Hiernach kommen auf 100 Theile Eisenoxyd
1,77 arsenige Säure und
0,89 antimonige Säure.
10,000,000 Theile des Wassers enthalten demzufolge:
2,7 Theile arseniger Säure und
1,3 „ antimoniger Säure.

Aus den im Vorhergehenden mitgetheilten Bestimmungen ergiebt sich, dass 100 Theile des Mondorffer Mineralwassers folgende Bestandtheile enthalten:

Digitized by Google

a) In wägbarer Menge.

Chlornatrium	0,87212
Chlorkalium	0,02059
Chlorcalcium	0,31660
Chlormagnesium	0,04240
Brommagnesium	0,00989
Jodmagnesium	0,00000,95
schwefelsauren Kalk	0,16415
kohlensauren Kalk	0,00855
kohlensaure Magnesia	0,00064
kohlensaures Eisenoxydul	0,00225
Kieselsäure	0,00072
arsenige Säure	0,00002,7
antimonige Säure	0,00001,3
	1,43795,95.

b) Gase.

Freie Kohlensäure	0,00806
Stickstoff	0,00228.

c) In unwägbarer Menge.

Mangan	(Spuren)
Kupfer	(schwache Spuren)
Zinn	,, ,,
organische Stoffe	,, ,,

Demnach enthält 1 Litre Wasser:

	Grammen.
Chlornatrium	8,8197
Chlorkalium	0,2082
Chlorcalcium	3,2017
Chlormagnesium	0,4288
Brommagnesium	0,1000
Jodmagnesium	0,0001
schwefelsauren Kalk	1,6600
kohlensauren Kalk	0,0865
kohlensaure Magnesia	0,0065
kohlensaures Eisenoxydul	0,0227
Kieselsäure	0,0072
arsenige Säure	0,0002
antimonige Säure	0,0001

und

	Cubikcentimeter.
Kohlensäuregas	40,5
Stickstoffgas	18,3
Mangan, Kupfer, Zinn, organische Stoffe	Spuren.

Digitized by Google

In einem preussischen Pfunde = 7680 Gran sind enthalten:

	Grane.
Chlornatrium	66,98
Chlorkalium	1,58
Chlorcalcium	24,31
Chlormagnesium	3,25
Brommagnesium	0,76
Jodmagnesium	0,0007
schwefelsaurer Kalk	12,61
kohlensaurer Kalk	0,66
kohlensaure Magnesia	0,05
kohlensaures Eisenoxydul	0,22
Kieselsäure	0,05
arsenige Säure	0,002
antimonige Säure	0,001

und

	Cubikzoll.
Kohlensäuregas	1,06
Stickstoffgas	0,47
Mangan, Kupfer, Zinn, organische Stoffe	Spuren.

Das Gas, welches sich beim Zutagekommen des Mineralwassers in reichlicher Menge entwickelt und ein Gemenge von viel Stickstoff mit wenig Kohlensäure ist, bringt wenigstens in den obern Theilen des Bohrloches ein starkes Wallen hervor, das wohl mit dazu beiträgt, die aufgelöst bleibende Kohlensäure zu verringern. Indem nämlich der Stickstoff unter einem geringeren Druck nicht mehr in seiner ursprünglichen Menge in Lösung bleibt, sondern sich entwickelt, verursacht er einen gleichzeitigen Verlust von Kohlensäure, wenn auch diese letztere nicht bis zur Sättigung vorhanden ist.

Dass die aus dem Wasser, welches unter solcher Gasentwickelung beim Ausfluss geschöpft wurde, erhaltene Stickstoffmenge die des Maximums sein muss, welches bei einer Temperatur von 24,75° C. in ihm enthalten sein kann, liegt klar vor Augen. Da nun nach Bischof's Versuchen das der atmosphärischen Luft ausgesetzte Wasser (also bei einer mittleren Temperatur, die 10° C. wohl nicht übersteigen wird) durchschnittlich 3,4 p. C. seines Volumens Stickstoffgas enthält, im Mondorffer, 24,75° C. warmen Wasser aber nur 1,8 p. C. gefunden worden sind; so lässt sich allerdings eine bedeutende Stickstoffgasentwickelung ohne weitere Annahme erklären, als die,

Digitized by Google

dass dieses Gas von der durch atmosphärische Niederschläge gelösten Luft herstamme. Das ursprünglich ebenfalls gelöste Sauerstoffgas scheint in den durchströmten Erdschichten gänzlich zur Oxydation verwendet worden zu sein, wahrscheinlich von Eisenoxydulverbindungen, deren bedeutende Menge in einigen Schichten, besonders in dem Dolomit von 260 Metern Tiefe, wirklich auffallend ist, während keine erheblichen Spuren organischer Substanzen im Wasser aufzufinden sind.

XLIV.

Beschreibung eines für chemische Laboratorien anwendbaren Gebläseapparates.

Von

Franz Schulze in Eldena.

Seit einiger Zeit bediene ich mich zum Aufschliessen von Silicaten, zum Glasblasen und ähnlichen Zwecken eines Apparates, der, obschon er seinen einzelnen Theilen nach nicht als neu construirt angesehen werden kann, in seiner Zusammenstellung dennoch mehrere Eigenthümlichkeiten darbietet und sich mir bisher vielfältig so nützlich erwies, dass ich ihn allgemeiner empfehlen zu können glaube. Wo der Luftstrom nicht besonders intensiv zu sein braucht, gewährt die Combination eines einfachen Blasebalgs mit einem Gasometer verschiedene Vorzüge vor einem doppelten Blasebalge. Der experimentirende Chemiker hat ausser einem, zu allen ihm vorkommenden Arbeiten brauchbaren Gebläse zugleich die Vortheile eines, jeden Augenblick mittelst einiger Fusstritte zu füllenden Gasometers mit atmosphärischer Luft, über deren Benutzung in Form eines beliebig zu regulirenden Stromes von constanter Stärke ich nachher noch einige Bemerkungen machen werde. Die beifolgende Zeichnung stellt den Gebläseapparat in $\frac{1}{8}$ der natürlichen Grösse dar. Unter der Platte des viereckigen Tisches ***C*** ist der einfache Blasebalg ***B*** so befestigt, dass die aus diesem ausströ-

Digitized by Google

mende Luft durch das Knierohr a' gelangt, welches, durch die Tischplatte hindurchgehend, in dem Gasometer A' emporsteigt. Auf den oberen Theil des Rohres a' ist ein kürzeres Rohr a'' aufgesteckt, welches an seiner oberen Mündung mit einem viereckigen Rande versehen ist. An der einen Seite dieses Randes ist eine Platte von Wachstaffet a''' befestigt, welche als Ventil dient, indem sie sich beim Ausströmen der Luft aus dem Rohre a' a'' lüftet und umgekehrt sich schliesst, sobald die Luft in dem Gasbehälter A' zusammengedrückt wird. 2 Drähte, welche an derselben Seite wie die Platte befestigt und gegen die Mündung unter einem Winkel von etwa 25° geneigt sind, verhindern das Ventil, weiter als unter diesem Winkel sich zu öffnen. Parallel mit a' a'' und bis zu gleicher Höhe steigt ein zweites Rohr b' in der Mitte des Gasbehälters A' auf. Sein Durchmesser ist nur halb so gross als a'. Am Boden des Gasbehälters biegt es sich unter einem rechten Winkel um, so dass der horizontale Schenkel b'' in der Richtung nach der vordern Seite des Tisches nach aussen mündet. Hier ist er mit einem Hahn c versehen, biegt sich bei e senkrecht in die Höhe und verläuft so in den kürzern Schenkel $e\,b'''$, der sich nach seiner Mündung zu verjüngt, so dass diese im Lichten einen Durchmesser von ungefähr $\frac{1}{10}$ Par. Zoll hat. Der Theil von f bis zur Mündung b''' ist aus Kupfer oder Messing und lässt sich bei f leicht luftdicht an b' b'' befestigen. a' a'', b' b'', so wie überhaupt der ganze Gasbehälter, können aus Zink gefertigt sein. Die Beziehung des obern Theils des Gasometers A'' zum untern A' bedarf wohl kaum einer näheren Erläuterung. A' ist ein ganz einfaches, oben offenes cylindrisches Gefäss, seitlich unmittelbar über dem Boden mit einer verschliessbaren Oeffnung d versehen, durch welche das in dem Gefässe befindliche Wasser abfliessen kann. Das an dem oberen Theile bei o angesetzte, zum Eingiessen von Wasser bestimmte, kurze Rohr ist entbehrlich.

A'' ist ein oben verschlossener und unten offener Cylinder, der in A' so hineinpasst, dass er zwischen sich und der Wandung von A' rings herum einen Spielraum von etwa $1\frac{1}{2}$ Linien lässt.

In der Zeichnung ist an dem unteren Rande von A'' eine Umbiegung nach innen angegeben, durch welche eine ringförmige Rinne m n gebildet ist. Diese Rinne kann man mit granulirtem Zink füllen, um A'' sowohl zu belasten, als ihm eine

Digitized by Google

verticalere Richtung zu geben. Wird nun A' zur Hälfte mit Wasser gefüllt und A'' hineingesenkt, so befindet sich die Luft in A'' durch Wasser abgesperrt und entsprechend dem Gewichte und der Belastung von A'' zusammengedrückt, während das Wasser zwischen den Wandungen der beiden Cylinder, gleichfalls nach Maassgabe jenes Druckes, emporsteigt. Die Belastung von A'', durch oben aufgelegte Gewichte beliebig abzuändern, darf natürlich nicht so gross sein, dass, wenn der Hahn bei c verschlossen ist, das Wasser aus o oder dem obern Rande von A' herausgedrückt wird. Die in A'' befindliche Luft entweicht unter ziemlich constantem Drucke durch b' b''', sobald der Hahn bei c geöffnet wird. Ist A'' herabgesunken, so wird mittelst des Blasebalgs B, der durch ein gewöhnliches Trittwerk bewegt werden kann, von Neuem Luft durch das Rohr a' a''' in das Gasometer gedrückt. Die Auf- und Abbewegung von A'' findet ganz ohne Schlottern statt, wenn die verticale Richtung desselben durch eine Schnur unterstützt wird, welche von g aus über eine senkrecht über g an der Decke des Zimmers befestigte Rolle geht und durch ein an ihrem Ende befestigtes Gewicht straff erhalten wird.

Der Luftstrom, den das beschriebene Gebläse gestattet, findet bei mir täglich Anwendung und zwar hauptsächlich zu einem zweifachen Zwecke, nämlich zur Verstärkung der Hitze einer Berzelius'schen Lampe und zur Hervorbringung eines Luftstromes, wodurch ich alle Arten von Einäscherungen, namentlich der Filter, bewirke. Die Art, wie die Berzelius'sche Lampe zur Gebläselampe umgeschaffen wird, ist aus der Zeichnung ersichtlich. Der dem inneren Theile der Flamme Luft zuführende Cylinder wird unten mit einem Korke verschlossen, durch dessen Mitte das Rohr e b''' hindurchgeht. Dasselbe reicht mit seiner Mündung nicht ganz bis zum Rand-Niveau des Dochtes, wenn dieser $\frac{3}{4}$ bis 1 Zoll weit herausgezogen ist. Es gelingt sehr leicht, diese Verhältnisse in Verbindung mit der Stärke des Luftstromes durch Ausprobiren so zu normiren, dass man eine Stichflamme erhält, welche durch ihre hohe Temperatur zu mehrfachen Zwecken, namentlich zum Glasblasen und zu verschiedenen Schmelzoperationen, welche im Platintiegel vorgenommen werden, geeignet ist. Der Effect wird erhöht, wenn man einen doppelten Docht nimmt, und steigert sich mit dem

Digitized by Google

Alkoholgehalte des Brennspiritus. Auch mit Brennspiritus von nicht über 80% Tralles erreiche ich eine Hitze, vermöge deren in 2½ Minuten 12 Grm. wasserfreies kohlensaures Natron schmelzen. Sehr leicht überzeugt man sich von der Flüchtigkeit des kohlensauren Natrons und kohlensauren Kali's bei dieser Temperatur, theils an der zunehmenden Gewichtsverminderung desselben, theils durch den Augenschein an den, gleich nach dem Wegnehmen des Tiegels von der Lampe, aus demselben emporsteigenden Dämpfen, welche an die, bei Einäscherungen von Pflanzen in Form von Flugasche entweichenden, kohlensauren Alkalien erinnern. Quarzstücken von 0,25—0,5 Grm. Gewicht lösen sich in dem schmelzenden kohlensauren Natron leicht und vollständig auf. Die meisten Silicate brauchen nur mässig pulverisirt zu sein, um aufgeschlossen zu werden. Aufschliessungen von kohlensaurem Baryt gelingen sehr leicht, sofern das Silicat fein geschlemmt und mit einem grossen Ueberschuss von kohlensaurem Baryt innig gemengt ist. Vergebens versuchte ich, die Menge von Kohlensäure zu bestimmen, welche durch ein bestimmtes Gewicht Kieselsäure aus kohlensaurem Kali oder Natron ausgetrieben wird, da das kieselsaure Alkali, wie diess ja bekanntlich auch beim Glase stattfindet, Kali in der Hitze abgiebt, welcher Verlust sich zu dem, aus der unmittelbaren Verflüchtigung des noch unzersetzten kohlensauren Alkali's hervorgehenden hinzu addirt. Eine grosse Annehmlichkeit bewirkt die Sicherheit, womit vor dieser Gebläselampe der kohlensaure Kalk seine Kohlensäure verliert. Ich bestimme darum den Kalk bei Analysen gar nicht mehr anders, als in Form von Aetzkalk. In Knochen, die sonst die Kohlensäure nur schwer abgeben, lässt sich der Gehalt an kohlensaurem Kalke aus dem Gewichtsverluste, selbst bei ganz kleinen Stücken, bestimmen.

Die Plattner'sche *Spinne* erfordert einen intensiveren Luftstrom, als ihn das beschriebene Gebläse gestattet. Dieses gewährt aber vor dem doppelten Blasebalge noch verschiedene Vorzüge, die ich nicht gering veranschlagen möchte. Der obere bewegliche Theil des Gasometers braucht über 2 Minuten Zeit, um bei voller Oeffnung des Hahns *c* von seinem höchsten Stande ganz niederzusinken. Während dieser Zeit wirkt also das Gebläse fort, ohne dass der Experimentator dabei thätig zu sein braucht. In allen den Fällen, wo nur ein schwacher Luftstrom

Digitized by Google

nöthig ist, der Hahn *c* also nur schwach geöffnet sein darf, wird der Blasebalg so selten in Thätigkeit gesetzt, dass er gleichzeitig unternommene andere Beschäftigungen gestattet. Soll der Luftstrom zu Einäscherungen benutzt werden, so wird auf die Mündung des Rohrs *b'''* ein ∩förmig gebogenes Glasrohr aufgesteckt, dessen Durchmesser nicht unter $\frac{1}{4}$ Zoll betragen darf, damit die Luft keine Fortführung leicht beweglicher Asche- oder Kohlentheile bewirke. Den Tiegel, in welchem die einzuäschernden Substanzen sich befinden, bedecke ich mit einem Deckel, in dessen Mitte eine runde Oeffnung ist, durch welche die Luft aus der Mündung des Glasrohres in den von unten beliebig erhitzten Tiegel gelangt. Die Regulirung der Stärke des Luftstroms geschieht natürlich durch die Stellung des Hahns am Gasometer.

XLV.

Ueber einige Eigenschaften des Jods, Phosphors, der Salpetersäure u. s. w.

Von

Niépce de St. Victor.

(Annales de Chimie et de Phys. XXII, 85.)

Erster Theil. Vom Jod und seinen Wirkungen.

Ich glaube der Erste gewesen zu sein, der an dem Jod eine Eigenschaft entdeckte, die man an demselben nicht vermuthete, die Eigenschaft nämlich, sich an den dunklen Stellen eines Kupferstichs, einer Schrift u. s. w. anzulegen, die weissen Stellen aber frei zu lassen. Es wird z. B. ein Kupferstich fünf Minuten lang der Einwirkung des Joddampfes bei einer Temperatur von 15—20 Grad ausgesetzt; zu diesem Zwecke wendet man auf ein Quadratcentimeter 15 Grammen Jod an (bei geringerer Temperatur muss man mehr Zeit anwenden). Man legt diesen Kupferstich auf mit Stärke geleimtes Papier, das vorher

Digitized by Google

mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser, von 1° Stärke, befeuchtet wurde. Den jetzigen Erfahrungen zufolge ist dieses die einzige Substanz, die den Zeichnungen einige Haltbarkeit ertheilt, dessenungeachtet verschwinden die Zeichnungen unter dem Einflusse des Lichtes und der Luft; klebt man sie aber unter eine Glastafel, so können sie lange Zeit ohne Veränderung aufbewahrt werden. Die Bilder stellen, nachdem sie mit einem Leinwandbäuschchen gedrückt wurden, Zeichnungen von bewunderungswürdiger Reinheit dar; beim Trocknen aber wird dieselbe nebelig. Das Auffallendste jedoch ist der Umstand, dass man von einer und derselben Zeichnung mehrere Abzüge machen kann, ohne dieselbe von Neuem vorzubereiten; die letzten Bilder sind immer die reinsten, denn lässt man die Zeichnung lange Zeit dem Joddampfe ausgesetzt, so werden endlich auch die weissen Stellen angegriffen, wenn das Papier mit Stärke getränkt war; die dunklen Stellen herrschen aber immer vor, wie lang auch die Dauer der Operation war.

Es versteht sich, dass der Kupferstich durchaus keinen Schaden erleidet und dass derselbe bis in's Unendliche vervielfältigt werden kann.

Ich habe das Mittel gefunden, durch einen und denselben Process jede Art von Zeichnungen wieder zu erzeugen, gleichviel, ob dieselbe mit fetter oder wässriger Schwärze (vorausgesetzt, dass letztere kein Gummi enthalte) angefertigt wurde; mit einem Worte, Alles, was gezeichnet worden ist, kann vervielfältigt werden, nur muss man diese Zeichnungen folgender Behandlung unterwerfen: man taucht sie während einiger Minuten in ein schwach ammoniakalisches Wasser, darauf in ein Wasser, das mit Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure angesäuert worden ist, lässt sie trocknen, setzt sie dann den Joddämpfen aus und verfährt genau nach dem oben angegebenen Verfahren. Durch dieses Mittel kann man Abzüge von Zeichnungen erhalten, die man nach keiner andern Methode erhalten haben würde, selbst wenn die Zeichnungen in der Papiermasse wären. Ebenfalls lässt sich von zwei Bildern, die sich auf der Vorder- und Rückseite eines und desselben Blattes befinden, nur eins der Bilder nach Belieben erzeugen.

Ich gab die Nothwendigkeit an, dass das Papier, auf welches die Zeichnung kommen soll, mit Stärke geleimt sein müsse,

Digitized by Google

da in der That das färbende Princip der Zeichnung Jodstärke ist; ich hatte darauf die Idee, die Oberfläche von Porcellan-, Milchglas-, Alabaster- und Elfenbeinplatten mit Stärkekleister zu überziehen und damit dann eben so wie mit dem Papier zu verfahren; das Resultat hatte, wie ich es erwartete, unbestreitbare Vorzüge in Bezug auf die mit gewöhnlichem gestärkten Papier erhaltenen Zeichnungen.

Wenn die entstandene Zeichnung vollständig getrocknet ist, überzieht man dieselbe mit einem Bilderfirniss; setzt man sie unter Glas, so erhält sie eine solche Haltbarkeit, dass ich dergleichen Zeichnungen schon seit länger als acht Monaten ohne merkliche Veränderung aufbewahre. Ich bediene mich zur Erzeugung einer Zeichnung hauptsächlich eines Milchglases, hinter welches ich ein Papier klebe, um das Glas minder durchsichtig zu machen; man erhält auf dieser Platte ein verkehrtes Bild; operirt man aber zuerst auf eine gewöhnliche Glastafel und kehrt dieselbe darauf um, so wird das Bild umgekehrt, und es ist hinreichend, ein Blatt Papier dahinter zu stellen, um die Zeichnung deutlich zu machen. Dieselbe lässt sich auch als Glasgemälde aufbewahren, in diesem Falle aber muss man die Zeichnung zwischen zwei Glastafeln bringen, um sie vor jeder Berührung zu sichern und ihr Haltbarkeit zu geben.

Letztere Anwendung würde vortheilhaft für die *Laterna magica* sein.

Es lassen sich Zeichnungen mit verschiedenen Farben, wie blaue, violette und rothe, hervorbringen, je nachdem die Stärke mehr oder weniger gekocht worden ist; in dem ersteren Falle zieht sich die Zeichnung in's Rothe. Ein mehr oder weniger dunkles Braun lässt sich darstellen, indem man das Bild Ammoniakdämpfen aussetzt; es nimmt aber seine ursprüngliche Farbe wieder an, wenn es nach dieser Operation gefirnisst wird. Folglich lässt sich eine durch Ammoniak veränderte Zeichnung nicht mit Firniss überziehen.

Ich spreche nun von den Bildern, die man auf verschiedene Metallen erhalten kann. Setzt man einen Kupferstich während einiger Minuten Joddämpfen aus, mit der Vorsicht, das Ueberziehen der weissen Stellen zu vermeiden, bringt darauf denselben, ohne ihn zu befeuchten, auf eine Silberplatte und dann unter die Presse, so hat man nach Verlauf von 5—6 Minuten

Digitized by Google

den treuesten Abzug der Zeichnung; setzt man dann dieses Bild Quecksilberdämpfen aus, so erhält man ein Bild, das dem Daguerrotyp ähnlich ist.

Auf Kupfer verfährt man ganz auf dieselbe Weise wie auf Silber und setzt dann die Platte Dämpfen von Ammoniakflüssigkeit aus, die man ein wenig erwärmt, um das Entwickeln zu vermehren. Die ersten Dämpfe lässt man entweichen und bringt dann erst die Kupferplatte in den Kasten; zu dieser Operation bedarf man einer Vorrichtung nach Art des Quecksilberkastens. Die Platte wird darauf mit reinem Wasser und dann mit Tripel gereinigt. Nach dieser Operation erscheint das Bild schwarz wie das vorhergehende; die durch Berührung verursachte Veränderung ist so tief, dass sie erst durch Abschleifen zum Verschwinden gebracht werden kann.

Letzteres Verfahren könnte die Arbeit der Kupferstecher mit dem Grabstichel erleichtern.

Die Bilder lassen sich auch auf Eisen, Blei, Zinn und Messing erzeugen, ich kenne jedoch noch nicht das Mittel, das Bild auf diesen Metallen zu fixiren.

Unter den zahlreichen und neuen Versuchen, die ich mit Jod vornahm, erwähne ich nur die, deren Resultate als gewiss zu betrachten sind. Ich ölte eine Zeichnung, die mit Schwärze gedruckt war, und setzte sie nach dem Trocknen Joddämpfen aus. Die Abdrücke waren den vorhergehenden ähnlich, nur dass die Zeichnung weniger deutlich war. Hierauf zeichnete ich mit Zeichenkohle, wässriger Tinte (ohne Gummi) und Graphit Zeichnungen auf weisses, gestärktes Papier; alle gaben Abdrücke und lieferten noch schönere, wenn die Zeichnungen auf Papier gemacht wurden, das zur Oelmalerei vorbereitet war. Ich nahm darauf ein nicht gefirnisstes Oelgemälde und zog es gleichfalls ab, mit Ausnahme gewisser Farben, die aus Substanzen bestanden, welche kein Jod annehmen. Eben so verhielt es sich mit colorirten Kupferstichen. Diess erklärt sich, wenn ich sage, dass eine dem Quecksilber- oder Schwefeldampfe ausgesetzte Zeichnung kein Jod mehr annimmt; eben so verhält es sich, wenn man dieselbe in verdünnte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, salpetersaurem Silberoxyd, schwefelsaurem Kupfer- und Zinkoxyd taucht; Kupferoxyd, Mennige, Ultramarin, Zinnober, Auripigment, Bleiweiss, Leim, Eiweiss und Gummi erzeugen

Digitized by Google

dasselbe. Diese Zeichnungen lassen jedoch sich abziehen, wenn man sie mit einigen Veränderungen der oben angegebenen Vorbereitung unterwirft; ich kann also sagen, dass ich, ausser den mit Jodstärke gemachten, keine Zeichnung fand, die nicht zu reproduciren war.

Ich komme nun zu einer zweiten Eigenschaft des Jods, die von der ersten durchaus unabhängig ist; das Jod besitzt nämlich die Eigenschaft, sich an alle Zeichnungen *en Relief* und an alle gravirten Körper anzulegen, gleichviel von welcher Farbe und von welcher Zusammensetzung sie sind.

Auf diese Weise können alle trocknen Stempel auf weissem Papier vollkommen abgezogen werden. Die Farben eines Glas- oder Marmorstreifens werden gleichfalls wiedergegeben.

Dasselbe Resultat erhält man mit andern elastischen Flüssigkeiten, Gasen oder Dämpfen, wie z. B. mit dem Dampf des der Luft ausgesetzten Phosphors und den Dämpfen der Salpetersäure. Das Jod hat aber nicht minder die anfangs erwähnte Eigenschaft, da ich folgende Resultate erhielt. Ich leimte ein Stück weisses Holz und ein Stück Ebenholz zusammen, hobelte die zusammengeleimten Stücke und erhielt dadurch eine weiss und schwarze, vollkommen ebene Tafel; ich unterwarf dieselbe Joddämpfen und brachte sie dann auf ein Kupferblech, auf welchem sich nur die schwarze Stelle abbildete.

Aehnliche Versuche, mit Kreide und einem schwarzen Steine, mit weisser und schwarzer Seide angestellt, gaben mir stets dieselben Resultate.

Alle diese Erscheinungen finden bei der grössten Dunkelheit eben so gut wie im leeren Raume statt.

Ich wiederhole es, lässt man die Gegenstände den Joddämpfen zu lange ausgesetzt, so werden endlich auch die weissen Stellen angegriffen, die schwarzen unterscheiden sich jedoch stets deutlich auf der Metallplatte.

Auch mit Chlor und Brom stellte ich Versuche an; ersteres gab mir dieselben Resultate wie das Jod, die dadurch erzeugte Zeichnung ist aber so schwach, dass man auf das Metall hauchen, oder die Kupferplatte Ammoniakdämpfen und die Silberplatte Quecksilberdämpfen aussetzen muss, um die Zeichnung zu bemerken.

Mit Brom erhielt ich keine Resultate; meine deshalb

Digitized by Google

angestellten Versuche nahm ich mit Silber- und Kupferplatten vor.

Ich glaube hier eines Versuches in Bezug auf die Theorie erwähnen zu müssen; nachdem ich nämlich die Stärkeschicht auf die Silberplatte, wie sie zum Daguerrotypiren gebraucht wird, und auf die Kupferplatte aufgetragen hatte, erschien die Zeichnung des Kupferstichs, anstatt, wie ich erwartet hatte, auf der Kleisterschicht, auf dem Metalle, ohne auch nur auf dem Kleister eine merkliche Spur zu lassen. Daraus folgt, dass das Jod, vermöge grösserer Verwandtschaft, die Stärke verliess und an das Metall ging.

Zweiter Theil. Vom Phosphor.

Das Product der langsamen Verbrennung des der freien Luft ausgesetzten Phosphors hat dieselbe Eigenschaft wie das Jod, sich an die schwarzen Stellen eines Kupferstichs und jeder Art von Zeichnung anzusetzen, welches auch die chemische Natur der schwarzen Farbe sein möge.

Setzt man einen Kupferstich der Einwirkung des Dampfes von langsam an der Luft verbrennendem Phosphor aus, legt denselben darauf auf eine Kupferplatte, presst dann während einiger Minuten und unterwirft den Kupferstich darauf Ammoniakdämpfen, so hat man eine vollkommen reine und gut fixirte Zeichnung. Die Zeichnung ist nicht wahrzunehmen, wenn man dieselbe von der Kupferplatte trennt, und man muss zu Ammoniak seine Zuflucht nehmen, um die Zeichnung wieder sichtbar zu machen; eben so muss man, wenn man dieselbe auf eine Silberplatte haben will, letztere Quecksilberdämpfen aussetzen.

Ich zog schwarze und weisse Linien mit Oelfarbe auf Malertuch und setzte sie denselben Dämpfen aus; die schwarzen Striche allein hatten sich auf dem Metalle abgedruckt; indem dieselben mit Dampf getränkt waren, hat, in Berührung mit dem Kupfer, die Substanz des Dampfes auf das Metall eingewirkt, während die nicht getränkten weissen Stellen das Kupfer unangegriffen liessen. Als diese Platte Ammoniakdämpfen ausgesetzt wurde, trat das Bild deutlich hervor.

Unabhängig von der Dauer der Einwirkung des Phosphordampfes auf einen Kupferstich werden nur die schwarzen Stellen damit getränkt; war aber die Einwirkung eine sehr lange, so

Digitized by Google

erscheint die Zeichnung ein wenig auf der Platte, wie wenn man Zeichen mit einem Stücke Phosphor geschrieben hätte; unterwirft man darauf die Platte Ammoniakdämpfen, so erscheint die Zeichnung wie *en relief*.

Eine Silber- oder Kupferplatte, denselben Dämpfen ausgesetzt, erzeugt durch Berührung jede Art von Zeichnung und zwar als positives Bild. Es versteht sich, dass die Zeichnungen mit Quecksilber- oder Ammoniakdämpfen behandelt werden müssen, um dieselben sichtbar zu machen.

Der Dampf des an der Luft erhitzten gelben Schwefelarseniks giebt einem Kupferstich, welchen man fünf Minuten lang diesen Dämpfen aussetzt, die Eigenschaft, sein Abbild auf einer Kupfer- oder polirten Silberplatte zu erzeugen. Diese Operation ist leicht auszuführen und kann dadurch dem Kupferstecher sehr nützlich werden.

Dritter Theil. Von der Salpetersäure.

Mit der Salpetersäure erhielt ich folgende Resultate:

Setzt man einen Kupferstich (gleichviel, von welcher Zusammensetzung die Schwärze ist) den Dämpfen aus, die sich aus der Salpetersäure entwickeln, legt ihn dann auf eine Kupfer- oder Silberplatte und lässt ihn einige Minuten lang darauf, so erhält man ein sehr deutliches negatives Bild. Die weissen Stellen sind mit einem weissen Hauche überzogen und die schwarzen Stellen sind das reine Kupfer.

Ein geölter Kupferstich und Zeichen, die mit Kohle auf weisses Papier gezeichnet waren, gaben mir dieselben Resultate. Ferner setzte ich eine aus weissem Holz und Ebenholz bestehende Tafel denselben Dämpfen aus und es bildete sich nur der weisse Theil ab. Ich muss bemerken, dass, wenn man einen Kupferstich zu lange den Dämpfen dieser Säure aussetzt, die schwarzen Stellen eben so wie die weissen getränkt werden und dass sich dann die Metallplatte, auf welche man den Kupferstich legt, mit einer gleichförmigen Schicht, ohne Spur von Zeichnung, überzogen findet.

Ein Kupferstich kann nur zu einer oder höchstens zwei Copien dienen; zu diesem Zwecke muss man denselben vierundzwanzig Stunden lang der Luft aussetzen, ehe er von Neuem benutzt werden kann, und öfters erzeugt er dann sein Bild nicht

Digitized by Google

mehr. Daraus ersieht man, dass die Wirkung der Salpetersäure keine so entschiedene ist als die des Jods und des Phosphors.

Der Dampf legt sich ebenfalls an den erhabenen Stellen und Adern an; auf diese Weise bilden sich Oelgemälde und trockene Stempel sehr gut ab.

Dieselbe Wirkung findet bei trockenem Chlorkalk statt; er braucht nur ein wenig erwärmt zu werden, ehe man den Kupferstich den Dämpfen dieser Substanz aussetzt; auf diese Weise wird, wie bei der Salpetersäure, ein negatives Bild erzeugt.

Zusatz.

Ich nahm Vogelfedern mit Schwarz und Weiss (z. B. aus den Flügeln einer Elster und dem Schwanze eines Kibitzes) und setzte sie Joddämpfen aus; die schwarzen Stellen unterschieden sich von den weissen auf merkliche Art; ich machte mit einer Feder 8—10 Abdrücke auf Kupfer und erhielt stets eine sehr deutliche Grenzlinie zwischen den weissen und schwarzen Stellen.

Ich tauchte darauf einen Kupferstich in Jodtinctur und bekam, nachdem ich mehrere Abzüge nach einander auf gestärktes Papier erhalten hatte, ein vollkommen reines positives Bild, gerade so, wie ich es mit Joddampf erhalten haben würde; dasselbe geschieht, wenn man den Kupferstich in Jodwasser taucht.

Ich muss bemerken, dass bei dem Abzug eines Kupferstiches alle schwarzen oder gefärbten Puncte, die sich fast immer in der Papiermasse befinden, sich eben so wie die Zeichnung abdrucken; in diesem Falle muss man sie von dem Bilde durch Berührung mit Ammoniak oder durch jedes andere Mittel entfernen.

Ehe ich die positiven Bilder verlasse, um zu den negativen überzugehen, muss ich anführen, dass ich mit Schwefelkies dasselbe Resultat wie mit dem Schwefelarsenik erhielt; letzteres ist jedoch in Bezug auf die leichte Ausführbarkeit des Verfahrens und auch deshalb vorzuziehen, weil es auf dem Kupferstich nicht die geringste Spur zurücklässt. Diese Zeichnungen widerstehen verdünnter Salpetersäure.

Ich erhielt auch mit Quecksilberchlorid ein positives Bild;

Digitized by Google

setzt man die Zeichnung auf Kupfer Ammoniakdämpfen aus, so erscheint dieselbe deutlicher und gut fixirt.

Ich gehe nun zu den negativen Bildern über, die ich mit Substanzen erhielt, welche die Eigenschaft haben, sich vorzugsweise an die weissen Stellen einer Zeichnung anzusetzen, wie es z. B. die Salpetersäure thut. Ich machte mit derselben folgende neue Erfahrung: ich tauchte Schriftlettern in reine Salpetersäure (mit der Vorsicht, sie sogleich wieder herauszunehmen), setzte sie auf eine Kupferplatte und nahm sie nach einer gewissen Zeit davon hinweg; ich fand erhabene Schriftzeichen, die einer typographischen Platte ähnlich waren.

Wenn man einen Kupferstich in mit Salpetersäure angesäuertes Wasser taucht, denselben trocknet, bis er nur noch eine ganz geringe Menge Feuchtigkeit enthält, und darauf auf eine Metallplatte bringt, so hat man gewöhnlich ein sichtbares negatives Bild; geschieht aber das Gegentheil, so brauchte man nur die Platte anzuhauchen, um das Bild sichtbar zu machen. Eine weiss und schwarze Feder, auf gleiche Weise behandelt, gab mir ebenfalls ein Bild, in welchem sich nur die weissen Stellen abgedruckt hatten; dieses Resultat ist dem umgekehrt, welches man erhält, wenn man die Joddämpfen ausgesetzt gewesene Feder auf Metall druckt.

Chlorwasserstoffsäure erzeugt fast dasselbe Resultat wie die Salpetersäure, letztere ist jedoch vorzuziehen.

Ich gab oben an, dass Chlorkalk ein negatives Bild gebe, wenn man einen Kupferstich den sich aus ersterem entwickelnden Dämpfen aussetzt; dieses Resultat ist umgekehrt wie das durch Chlor erhaltene. Das Bild wird ferner noch negativ, wenn man einen Kupferstich in eine Chlorkalklösung taucht, während das Bild positiv wird, wenn man die Zeichnung in reines Chlorwasser bringt.

Setzt man einen Kupferstich der Einwirkung von Chlorkalklösung und den sich daraus entwickelnden Dämpfen aus, so geschieht es, dass, wenn man die Zeichnung auf blaues Lakmuspapier legt, die weissen Stellen des Kupferstichs weiss abgedruckt sind, während bei Anwendung von Chlorwasser oder Chlordämpfen das Gegentheil stattfindet. Um aber diese Resultate zu erhalten, muss man, hauptsächlich beim Chlorkalk, die

Digitized by Google

Temperatur bis auf 40° ungefähr erhöhen. Dasselbe Resultat findet auf Silber und auf Kupfer statt.

Ueber die Photographie auf Glas.

Obgleich diese Arbeit nur unvollständig ist, theile ich sie dennoch mit und zweifle nicht, dass sie in geübteren Händen als den meinigen und von Personen angestellt, die sich in günstigeren Verhältnissen befinden, grosse Fortschritte machen wird.

Ich führe die angewendeten Mittel an, die mir genügende, aber nicht vollkommene Resultate gaben. Da hierbei Alles von der Vorbereitung der Platte abhängt, halte ich es für zweckmässig, die beste Darstellungsart des Kleisters anzuführen.

Ich nehme 5 Grammen Stärke, rühre sie mit 5 Grammen Wasser an und setze dann noch 95 Grammen und hierauf 35 Centigramme Jodkalium, in 5 Grammen Wasser gelöst, hinzu. Darauf koche ich die Stärke, lasse sie erkalten und seihe sie durch Leinwand; alsdann giesse ich dieselbe auf die Glasplatten, mit der Vorsicht, die Oberfläche derselben möglichst gleichförmig zu überziehen. Nachdem ich die Glasplatten auf der unteren Seite gereinigt habe, bringe ich sie auf eine vollkommen horizontale Ebene, um sie in der Sonne oder im Trockenofen möglichst schnell zu trocknen und einen Ueberzug ohne Sprünge zu erhalten. Ich bemerke, dass der Kleister stets in einem Porcellangefässe dargestellt werden muss und dass die angeführte Menge von 5 Grammen hinreicht, um zehn Stücken sogenannter Viertelplatten zu überziehen. Es lassen sich auf diese Weise eine grosse Menge Platten vorbereiten. Man muss alle Luftblasen auf der Oberfläche zu vermeiden suchen, da jede Luftblase in dem Bild ein kleines Loch verursachen würde.

Wenn die Platte dergestalt vorbereitet ist, genügt es, ein Papier, das verschiedene Male in essig-salpetersaures Silberoxyd getaucht worden ist, auf die Platte zu bringen und dann ein zweites, mit destillirtem Wasser befeuchtetes Papier auf die Platte zu legen. Ein zweites Mittel besteht darin, vorher die Kleisterschicht mit destillirtem Wasser anzufeuchten, ehe man das essig-salpetersaure Silberoxyd darauf bringt; in letzterem Falle ist das Bild viel schwärzer, es muss aber dem Lichte länger ausgesetzt werden als bei dem zuerst angegebenen Verfahren.

Digitized by Google

Die Platte wird darauf in die *camera obscura* gebracht und darin etwas länger gelassen, als wenn ein nach dem Blanquart'schen Verfahren präparirtes Papier darin liegt. Ich habe jedoch sehr schwarze Bilder in 20—25 Secunden in der Sonne und in einer Minute im Schatten erhalten. (Wird die Platte dabei etwas erwärmt, so bedarf es geringerer Zeit.) Die Operation wird dann weiter wie mit Papier ausgeführt, d. h. man bedient sich der Gallussäure, um das Bild zu erzeugen, und des Bromkaliums, um dasselbe zu fixiren.

Diess war das erste Verfahren, dessen ich mich bediente; bei Anwendung von Eiweiss erhielt ich Resultate, die in jeder Beziehung den Vorzug verdienten; ich glaube daher auch dem Eiweiss den Vorrang einräumen zu müssen.

Ich präparirte die Platten auf folgende Weise: Ich nahm den klarsten Theil des Eiweisses und brachte Jodkalium hinzu: nachdem ich die Flüssigkeit auf die Platten gegossen hatte, trocknete ich dieselben bei gewöhnlicher Temperatur (bei höherer Temperatur würde die Eiweissschicht Risse erhalten). Will man die Platten anwenden, so giesst man essig-salpetersaure Silberlösung auf dieselben und zwar so, dass die ganze Oberfläche davon auf einmal bedeckt wird; es ist aber vorzüglicher, die Platten in die Auflösung zu tauchen, um einen gleichförmigen Ueberzug zu erhalten.

Das essig-salpetersaure Silberoxyd macht das Eiweiss in Wasser unlöslich und giebt ihm die Eigenschaft, besser am Glase zu haften. Mit Eiweiss muss man die Platte der Einwirkung des Lichtes etwas länger aussetzen, als es mit Stärke geschah. Die Einwirkung der Gallussäure ist ebenfalls länger; hingegen erhält das Bild bemerkenswerth reine und feine Züge, die ohne Zweifel später denen eines Bildes auf der Silberplatte gleichkommen werden.

Ich versuchte ferner den Leim; derselbe gab mir Zeichnungen von grosser Schönheit (vorzüglich, wenn man vorher seine Lösung filtrirte, was überhaupt bei allen dergleichen Substanzen wesentlich ist); der Leim löst sich aber zu leicht im Wasser. Bei Anwendung von Stärke muss immer die feinste Sorte derselben gewählt werden.

Durch Anwendung dieser Mittel erhielt ich negative Bilder. Positive Bilder stellte ich nicht dar, ich glaube aber, dass

Digitized by Google

man zu ihrer Darstellung wie bei dem Papier verfahren kann, oder so, dass man die Substanzen in Stärke und nicht in Eiweiss bringt, welches sogar nicht durch die Chlornatriumlösung gezogen werden darf. Bei Anwendung von Eiweiss muss die Platte durch ein Silberbad gezogen werden.

Um für Lichtbilder das Papier beibehalten zu können, schlage ich vor, dasselbe mit einer oder mit zwei Schichten Kleister oder Eiweiss zu überziehen; man erhält dann die Zeichnung so rein wie die Bilder, die ich mit Jod darstellte. Ich glaube jedoch, dass dasselbe nie einen harten, polirten, mit einer empfindlichen Schicht überzogenen Körper wird ersetzen können.

Ich bemerke, dass man auf Milchglas sehr schöne positive Bilder erhalten kann.

Es steht zu erwarten, dass es durch dieses Mittel gelingen wird, Bilder von dem lithographischen Steine abzuziehen. Ich erhielt auf einem Schieferstein, der mit einer Eiweissschicht überzogen war, sehr schöne Bilder. Auf diese Weise können die Graveurs in Kupfer und Holz Bilder erhalten, die sehr leicht zu reproduciren sein werden.

XLVI.

Fortsetzung der Untersuchungen über den Einfluss des mit dem Futter gemischten Kochsalzes auf das Gedeihen des Viehes.

Von

Boussingault.

(Annal. de Chimie et de Phys. XXII, 116.)

Gegenwärtige Resultate vervollständigen meine früheren Untersuchungen. Jene umfassten zwei Reihen; in der einen Reihe erhielten die in zwei Gruppen eingetheilten Thiere ein genau bestimmtes Gewicht Futter, in der anderen frassen die Thiere nach Belieben. In beiden Fällen konnte ein wesentlicher Ein-

Digitized by Google

fluss durch das dem Futter zugesetzte Salz auf das Wachsthum des Viehes nicht bemerkt werden.

Als ich meine ersten Versuche mittheilte, hatte ich mir zugleich vorgenommen, dieselben fortzusetzen und die Thiere lange Zeit ohne Salz zu lassen; ich hielt dieses Mittel für das geeignetste, die hygienische Wirkung dieser Substanz in das gehörige Licht zu setzen. Letztere Beobachtungen wurden bis zum 31. October fortgesetzt, so dass ihre Gesammtdauer sich auf 13 Monate erstreckt, während welcher Zeit die Stiere der Abtheilung Nro. 2 kein Salz erhielten.

Vom 11. März an erhielten die Abtheilungen die gewöhnliche Stallration und zwar 2,5 Kilogramme Heu auf 100 Kilogr. Gewicht des lebenden Thieres. Die Thiere wurden den 31. Juli gewogen, wobei man folgende Resultate erhielt:

Die Abtheilung Nro. 1, die Salz erhalten hatte:

	Gewogen d. 11. März.	Gewogen d. 31. Juli.	Zunahme.
A	210 Kilogr.	280 Kilogr.	70 Kilogr.
B	200 „	254 „	54 „
C	208 „	279 „	71 „
	618 Kilogr.	813 Kilogr.	195 Kilogr.

In 142 Tagen hatte die Abtheilung Nro. 1 ein Aequivalent von 2294 Kilogr. Heu verbraucht, die 195 Kilogr. lebendiges Gewicht erzeugt hatten, entsprechend 8,50 Kilogr. auf 100 Kilogr. Heu.

Die Abtheilung Nro. 2, die kein Salz erhalten hatte:

	Gewogen d. 11. März.	Gewogen d. 31. Juli.	Zunahme.
A'	171 Kilogr.	220 Kilogr.	49 Kilogr.
B'	214 „	267 „	53 „
C'	205 „	237 „	32 „
	590 Kilogr.	724 Kilogr.	134 Kilogr.

Es waren 2171 Kilogr. Heu verbraucht worden; 100 Kilogr. dieses Futters hatten 6,17 Kilogr. lebendiges Gewicht gegeben.

Diesen Wägungen zufolge war eine grössere Gewichtszunahme durch das Salz erzeugt worden.

Nach dem 31. Juli wurde die Ration auf 3 p. C. vom Gewichte der Thiere erhöht und die Abtheilungen den 1. October gewogen.

Die Abtheilung Nro. 1, die Salz erhalten hatte:

Digitized by Google

	Gewogen d. 31. Juli.	Gewogen d. 1. Oct.	Zunahme.
A	280 Kilogr.	300 Kilogr.	20 Kilogr.
B	254 „	278 „	24 „
C	279 „	295 „	16 „
	813 Kilogr.	873 Kilogr.	60 Kilogr.

Zur Vermehrung um 60 Kilogr. hatte die Abtheilung 1427 Kilogr. Heu verbraucht. 100 Kilogr. gaben also nur 4,20 Kilogr. lebendiges Gewicht.

Die Abtheilung Nro. 2, die kein Salz erhalten hatte:

	Gewogen d. 31. Juli.	Gewogen d. 1. Oct.	Zunahme.
A′	220 Kilogr.	237 Kilogr.	17 Kilogr.
B′	267 „	256 „	— 11 Kilogr. Verl.
C′	237 „	269 „	32 „
	724 Kilogr.	762 Kilogr.	38 Kilogr.

Das von der Abtheilung Nro. 2 verbrauchte Heu betrug 1075 Kilogr.; daraus folgt, dass das lebendige Gewicht auf 100 Kilogr. Futter nicht über 3,52 Kilogr. beträgt. Diese Zahl ist aber augenscheinlich zu gering, weil während der Beobachtung sich ein Umstand ereignete, der erwähnt zu werden verdient. Der Stier B′ *(Alix)*, zur Abtheilung Nro. 2 gehörig, erhielt ein Eingeweideleiden, das erst durch erweichende Einspritzungen, durch Ingwer und schleimige Getränke wich; diese Behandlung verlangte aber eine Diät, in welcher das Gewicht des Stieres schnell um 40 Kilogr. abnahm. Als diese Krankheit ausbrach, enthielt der Stall 60 Stück Vieh; länger als ein Jahr hindurch war der Gesundheitszustand ein ausgezeichneter und es ist zu bemerken, dass die einzige Krankheit, die ausbrach, bei einem Thiere vorkam, das kein Salz erhielt. Zieht man von den Wägungen das Gewicht des Stieres B′ ab, so findet man, dass A′ und C′ um 49 Kilogr. zugenommen haben, während sie 617 Kilogr. Heu oder 7,94 auf 100 Futter verzehrt haben.

Nach den Wägungen vom 1. Oct. hat die stärkste Assimilation in der Abtheilung, die Salz unter das Futter erhielt, stattgefunden.

Vom 1. Oct. an benutzte man den schönen Kleewuchs, um nach und nach sämmtliches Vieh mit grünem Futter zu füttern.

Die letzten Wägungen wurden den 1. Oct. vorgenommen.

Abtheilung Nro. 1, die Salz erhalten hatte:

Digitized by Google

	Gewogen d. 1. Oct.	Gewogen d. 31. Oct.	Zunahme.
A	300 Kilogr.	330 Kilogr.	30 Kilogr.
B	278 „	298 „	20 „
C	295 „	322 „	27 „
	873 Kilogr.	950 Kilogr.	77 Kilogr.

In dem Monat October hatte die Abtheilung Nro. 1 verbraucht:

Grummet			150 Kilogr.
grünen Klee	2400 =	getrockneten Klee	672 „
		trockenes Futter	822 Kilogr.

Folglich erzeugten 100 Kilogr. trocknes Futter 9,37 Kilogr. lebendiges Gewicht.

Abtheilung Nro. 2, die kein Salz erhalten hatte:

	Gewogen d. 1. Oct.	Gewogen d. 31. Oct.	Zunahme.
A′	237 Kilogr.	266 Kilogr.	29 Kilogr.
B′	256 „	298 „	42 „
C′	269 „	291 „	22 „
	762 Kilogr.	855 Kilogr.	93 Kilogr.

Verbrauchtes Grummet			150 Kilogr.
grüner Klee	2160 Kilogr. =	trockner Klee	605 „
		trocknes Futter	755 Kilogr.

Man hat also für 100 Kilogr. trocknen Klee 15,44 Kilogr. Zunahme. Diese ausserordentliche Zunahme rührt daher, dass der Stier B′ sich erholt und überdem das während seiner Krankheit verlorene Gewicht wieder aufgenommen hatte. Lässt man ihn weg, so hat man 10,14 Kilogr. Zunahme für 100 Kilogr. trockenes Futter.

Diese, so wie die früher veröffentlichten Untersuchungen beweisen hinlänglich, dass das Salz, in Bezug auf das Gedeihen des Viehes und auf die Fleischerzeugung, keineswegs den Einfluss hat, welchen man demselben gewöhnlich zuschreibt. Die Variationen der Resultate zeigen, dass der Einfluss des Salzes zu gering ist, um denselben durch Versuche von so kurzer Dauer zu constatiren. Fasst man alle hier gemachten Beobachtungen in eine einzige zusammen, so sieht man, wie schwach die Einwirkung des Salzes auf die Ernährung des Viehes hinsichtlich des Wachsthums ist. Die Dauer dieser Untersuchungen umfasst einen Zeitraum von 13 Monaten und das Resultat der Versuche lässt sich in folgenden Zahlen zusammenfassen:

Digitized by Google

Abtheilung Nro. 1, die Salz erhalten hatte:

Ursprüngl. Gewicht.	Letztes Gewicht.	Zunahme in 13 Monaten.	Verbrauchtes Heu.	Durch 100 Kilogr. erzeugtes Gew.
434 Kilogr.	950 Kilogr.	516 Kilogr.	7178 Kilogr.	7,19 Kilogr.

Abtheilung Nro. 2, die kein Salz erhalten hatte:

Ursprüngl. Gewicht.	Letztes Gewicht.	Zunahme in 13 Monaten.	Verbrauchtes Heu.	Durch 100 Kilogr. erzeugtes Gew.
407 Kilogr.	855 Kilogr.	452 Kilogr.	6615 Kilogr.	6,83 Kilogr.

Diesen Resultaten zufolge hat die tägliche mittlere Ration der Abtheilung Nro. 1, 18,2 Kilogr. Heu, täglich 1,309 Kilogr. Gewichtszunahme erzeugt.

Ohne die 102 Grm. Salz hätte dieselbe Ration 1,243 Kilogr. erzeugt. Die der Vermittelung von 102 Grm. Chlornatrium zuzuschreibende Gewichtszunahme ist demnach 66 Grm., eine Quantität, die selbst dem Werth des angewendeten Seesalzes nicht gleich kommt.

Wenn das dem Futter zugesetzte Salz auch auf das Wachsthum des Viehes ohne sonderlichen Einfluss war, so scheint es doch günstig auf das Aeussere und die Qualität eingewirkt zu haben. Bis zu Ende März zeigten die Abtheilungen noch keinen merklichen Unterschied, in Bezug auf das Aussehen; erst im Laufe April wurde dieser Unterschied selbst für das ungeübte Auge bemerkbar. Die Abtheilung hatte zu dieser Zeit seit 6 Monaten kein Salz erhalten.

Bei den Thieren beider Abtheilungen fühlte sich die Haut fein und weich an, wenn man nach den Seiten strich; das Haar war aber bei den Stieren von Nro. 2 starr und abstehend, während es bei den Stieren von Nro. 1 glatt und glänzend war. In dem Maasse, als der Versuch fortdauerte, traten diese Charaktere immer mehr hervor, so dass im Anfange October die Abtheilung Nro. 2, die ein Jahr lang kein Salz erhalten hatte, ein zerzaustes Fell zeigte, das hier und da nackt war. Die Stiere der Abtheilung Nro. 1 hatten im Gegentheile das Ansehen von kräftigen Thieren; ihre Lebhaftigkeit und das Bestreben zu springen, das man an ihnen wahrnahm, stach gewaltig gegen die Trägheit der Abtheilung Nro. 2 ab. Es ist kein Zweifel, dass man auf dem Markte die dem Einflusse des Salzes unterworfenen Thiere vortheilhafter verkauft haben würde.

Digitized by Google

Das Interesse, diese Beobachtungen fortzusetzen, um bis zuletzt die Wirkung zu bestätigen, die durch Entziehung des Salzes entsteht, liegt auf der Hand. Leider ist einem eigenthümlichen Umstande zufolge zu vermuthen, dass die folgenden Beobachtungen nicht den bis jetzt erhaltenen zu vergleichen sein werden. Von sechs Stieren nämlich, die dem Versuche seit einem Jahre unterworfen waren, mussten, in Ermangelung der Eigenschaften zu einem guten Zuchtbullen, drei derselben castrirt werden. Die Abtheilungen haben daher ferner nicht mehr ihre frühere Gleichmässigkeit, und es ist zu fürchten, dass die Resultate dadurch beeinträchtigt werden.

XLVII.

Ueber die Gegenwart mehrerer Metalle im Blute des Menschen.

Von

E. Millon.

(Compt. rend. XXVI, 41.)

Wenn man das Blut, welches aus den Venen fliesst, etwa in sein dreifaches Volumen Wasser fliessen lässt und darauf in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche, so gerinnt es, färbt sich braun und bildet bald eine graue, breiige Masse, in welcher die Structur der Blutkügelchen gänzlich vernichtet ist. Auf ein Seihetuch gebracht, lässt die Masse schnell eine klare Flüssigkeit hindurchfliessen. Die organischen Substanzen finden sich fast gänzlich im Niederschlage; alle Salze sind in der Flüssigkeit aufgelöst. Diese Trennung ist so vollständig, dass beim Einäschern des ausgewaschenen Coagulums sich kein Rückstand zeigt. Dampft man hingegen die Flüssigkeit ein und glüht den Rückstand in einer Verbrennungsröhre, so sieht man sich so wenig Kohlensäure entwickeln, dass die nicht coagulirte organische Substanz höchstens $\frac{1}{100}$ der im Blute enthaltenen beträgt. Das Coagulum schliesst nun eine gewisse Menge Wasser ein; wenn

Digitized by Google

man die Menge des Wassers bestimmt, mit welcher man das Blut verdünnt und den Niederschlag ausgewaschen hat, so kann man auf eine gewogene Menge des Liquidums reagiren, wie auf eine bekannte Menge Blut selbst. Man kann dieses Liquidum sehr gut benutzen, alle mineralischen Stoffe in dem Blute nachzuweisen. Man kann bereits nach 3 Minuten in der Flüssigkeit das Eisen mit allen seinen gewöhnlichen Reactionen nachweisen *).

Man hat hier eine Methode der Analyse der Blutsalze auf nassem Wege, welche man ohne Zweifel auf andere Gewebe und Flüssigkeiten des thierischen Organismus wird anwenden können.

Man findet, dass das Blut des Menschen constant Kieselsäure, Mangan, Blei und Kupfer enthält. Die Menge der Kieselsäure und der Metalle ist hinreichend, um bei der Analyse nicht die geringste Schwierigkeit herbeizuführen. Man dampft die Flüssigkeit ein und glüht sie, um die kleine Menge der gelösten organischen Substanz zu zerstören; den Rückstand behandelt man wie ein Mineral. Man findet in 100 Th. des Rückstandes

Kieselsäure	zwischen	1,0— 3,0	p. C.
Blei	,,	1,0— 5,0	,,
Kupfer	,,	0,5— 2,5	,,
Mangan	,,	10,0—24,0	,,

Es war interessant zu sehen, ob das Kupfer und Mangan durch die ganze Blutmasse vertheilt seien, oder sich, wie das Eisen, nur in den Kügelchen fänden. 1 Kilogr. Blutkuchen, sorgfältig von dem Serum getrennt, gab 0,083 Grm. Blei und Kupfer. 1 Kilogr. des Serums allein gab nur 0,003 Grm. dieser Metalle. Ohne Zweifel gehören diese drei Milligramme den wenigen Blutkörperchen an, welche sich in dem Serum gelöst oder aufgeschwemmt haben. Kupfer und Blei gehören also mit zur Zusammensetzung der Blutkügelchen, und ohne Zweifel haben auch sie einen Einfluss auf das Leben wie das Eisen.

Hr. Deschamps theilt eine Arbeit mit, in welcher er gleichfalls die Gegenwart des Kupfers in dem thierischen Organismus als eine allgemeine anspricht, eben so wie man dieses

*) Diese Erscheinung wies bekanntlich H. Rose vor 22 Jahren bereits nach. Pogg. Ann. VII, 81.

Digitized by Google

Metall auch auf dem Boden sehr verbreitet gefunden. *Compt. rend. XXVI, 102.* — Wir erinnern hierbei daran, dass Sarzeau bereits vor langer Zeit die Verbreitung des Kupfers im Blute und in vielen Pflanzen nachwies.

XLVIII.

Zusammensetzung des Bluts.

Poggiale und Mauhal de Calvi haben das Blut eines Kranken, der von einer *Encephalitis* befallen war, der eine Kopfrose folgte, untersucht. Es wurde zugleich ein Aderlass gemacht an der *Arteria temporalis* und einer am Arme. Die beiden Blutarten wurden mit grösster Sorgfalt analysirt:

	Arterienblut.	Venenblut.
Feste Substanzen	177,54	181,59
Wasser	822,46	818,41
Wasser	822,46	818,41
Faserstoff	6,17	6,04
Eiweiss	66,03	61,37
Körperchen	97,46	106,05
Fett	1,10	1,20
Chlornatrium	3,15	3,29
lösliche Salze	2,10	2,19
phosphorsaurer Kalk	0,79	0,76
Eisenoxyd	0,63	0,58
Verlust	0,11	0,11
	1000,00	1000,00.

(Compt. rend. XXVI, 143.)

XLIX.

Ueber die Milchsäure und ihre Salze.

Von

Engelhardt und ***Maddrell.***

Die Verfasser stellten (Ann. d. Chemie u. Phys. LXIII, S. 83) die Milchsäure nach der bekannten Vorschrift von

Digitized by Google

Bensch aus dem Rohrzucker dar. Bei Darstellung des Kalksalzes fand sich, dass eine Portion, die einige Tage länger der Wärme ausgesetzt worden war, eine beträchtliche Menge Buttersäure enthielt, während sich in einer anderen keine Spur davon fand, — also ein neuer Beweis, dass die Milchsäurebildung stets der Buttersäurebildung vorangehen müsse. Die Verfasser erhielten die Milchsäure als einen bräunlichgefärbten Sirup, der sich in jedem Verhältnisse in Wasser, Alkohol und Aether löste und sich in diesen Auflösungen vollkommen unverändert erhielt. Die Säure konnte selbst bei einer Temperatur von — 20—24° nicht in fester Form erhalten werden. Die milchsauren Salze zeichnen sich alle durch ihre absolute Unlöslichkeit in Aether und die meisten durch ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser und Alkohol aus. Die meisten derselben krystallisiren und können ohne Zersetzung eine Temperatur von 150—170° ertragen, doch alle geben Krystallwasser im luftleeren Raume ab; alle krystallisirten Salze sind luftbeständig und bleiben, wie das Zink-, Eisen- und Kobaltsalz, selbst über Schwefelsäure constant.

Milchsaures Silberoxyd entsteht durch Kochen des kohlensauren Silberoxydes mit Milchsäure; es krystallisirt in seidenglänzenden, warzenförmig gruppirten Nadeln, welche sich, besonders bei erhöhter Temperatur, am Lichte bald schwärzen; es ist in warmem Alkohol löslich und die weingeistige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Bei längerem Kochen der wässrigen oder weingeistigen Lösung färbt sich dieselbe blau und es scheiden sich daraus allmählig braune Flocken aus. Bei 80° bleibt es unverändert, bei 100° schmilzt es unter Zersetzung. Zur Analyse diente ein Salz, welches mehrmals umkrystallisirt und aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt worden war. Das bei 80° getrocknete Salz bestand in 100 Theilen aus: H 2,53; C 18,07; AgO 58,56; O 20,84, entsprechend der Formel: $AgO + C_6H_5O_5$. *Milchsaures Kupferoxyd* wird durch Behandeln des schwefelsauren Kupferoxydes mit milchsaurem Baryt oder durch Kochen des kohlensauren Kupferoxydes mit Milchsäure erhalten. In beiden Fällen krystallisirt aus der wässrigen Lösung das Salz in wohl ausgebildeten, tafelförmig prismatischen Krystallen in allen Abstufungen von Grün zu Blau; nach der zweiten Methode entsteht neben dem neutralen Salze häufig auch ein basisches. Das

Digitized by Google

grüne Salz geht durch Umkrystallisiren in die blaue Modification über. Wird zur wässrigen Lösung dieses Salzes etwas Alkohol gesetzt, so ändert sich scheinbar seine Krystallform, keineswegs aber seine Zusammensetzung. Das Kupfersalz löst sich in 6 Th. kaltem und 2,2 Th. siedendem Wasser, in 115 Th. kaltem und 26 Th. siedendem Alkohol. Die Lösung reagirt stark sauer. Bei 100° verliert es seinen Wassergehalt; das lufttrockne Salz hat die Formel: $Cu\,O + C_6\,H_5\,O_5 + 2\,HO$. Das basische Kupfersalz, welches man durch Kochen des kohlensauren Kupferoxydes mit Milchsäure erhält, löst sich äusserst schwer in kaltem und heissem Wasser; es kann deshalb auf diese Weise leicht von dem Neutralsalze getrennt werden. Die beim Erkalten der Flüssigkeit heraus krystallisirende Masse bestand aus verschiedenen basischen Salzen, die durch Schlemmen getrennt wurden. Der spec. schwerere Theil hatte die Formel: $C_6\,H_5\,O_5 + 2\,Cu\,O$. *Milchsaures Cadmiumoxyd* wird leicht durch Sättigen der Milchsäure mit kohlensaurem Cadmiumoxyd erhalten. Es krystallisirt in farblosen Nadeln, ist in Wasser, nicht aber in Alkohol löslich. Die Lösung ist neutral. Die siedend gesättigte Lösung krystallisirt nicht beim Erkalten; will man Krystalle haben, so muss man die Lösung bis zum Erscheinen eines Salzhäutchens abdampfen. Das Cadmiumsalz ist wasserfrei und hat die Formel: $C_6\,H_5\,O_5 + Cd\,O$. *Milchsaures Quecksilberoxydul.* Man erhält dieses Salz leicht durch Zusammenmischen einer warmen, gesättigten Lösung von milchsaurem Natron und einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul. Das Gemisch ist anfänglich farblos, wird aber bald rosen- und carminroth und setzt metallisches Quecksilber ab, von welchem man die Flüssigkeit abfiltrirt. Nach 24 Stunden scheidet sich das Salz in sehr schönen rothen rosettenartigen Krystallen ab. Es ist in Wasser schwer löslich. Beim Kochen zersetzt es sich in Oxydsalz und metallisches Quecksilber. In kochendem Alkohol löst es sich etwas und zersetzt sich dabei unter Abscheidung eines weissen schweren Pulvers. Die Lösungen reagiren stark sauer. Bei 100° wird das Salz dunkel gefärbt, aber nicht zersetzt, und verliert eine 2 Aequivalenten entsprechende Wassermenge. Das lufttrockne Salz ist nach folgender Formel zusammengesetzt: $Hg_2\,O + C_6\,H_5\,O_5 + 2\,H\,O$. *Basisch-milchsaures Quecksilberoxydsalz* wird durch Kochen von Quecksilber-

Digitized by Google

oxyd mit verdünnter Milchsäure bis zur Sättigung der Flüssigkeit dargestellt. Aus der bis zur Sirupsconsistenz eingedampften Flüssigkeit krystallisiren ein in Wasser unlösliches gelbes und ein farbloses, leicht lösliches Salz heraus. Beim Behandeln der krystallisirten Masse mit kochendem Wasser löst sich das farblose Salz auf, während das andere als hellgelbes Pulver zurückbleibt. Ersteres krystallisirt in glänzenden Prismen, effloreseirt leicht, löst sich reichlich in kaltem und kochendem Wasser, wenig aber in Alkohol. Die Lösungen sind stark sauer. Seine Zusammensetzung führt zu der Formel: $2HgO + C_6H_5O_5$. ***Basisch-milchsaures Zinnoxydul.*** Beim Mischen einer sauren Lösung von Zinnchlorür mit milchsaurem Natron setzt sich dieses Salz als weisses krystallinisches Pulver ab. In kaltem Wasser ist es unlöslich; in kochendem Wasser löst sich nur eine Spur auf. In Alkohol ist es absolut unlöslich. In Salzsäure löst es sich leicht, in Essigsäure aber erst nach längerem Kochen. Es ist wasserfrei und hat die Formel: $2SnO + C_6H_5O_5$. ***Milchsaures Zinnoxyd*** konnte durch Zinnchlorid und milchsaures Natron nicht dargestellt werden. ***Milchsaures Bleioxyd.*** Wenn man kohlensaures Bleioxyd mit Milchsäure kocht, so erhält man eine neutrale Flüssigkeit, die an der Luft kohlensaures Bleioxyd absetzt und alsdann sauer reagirt. Die Flüssigkeit trocknet über Schwefelsäure zu einer gummiartigen Masse ein, die sich in Weingeist leicht löst, daraus aber nicht krystallisirt erhalten werden kann. Aether löst nichts auf. ***Milchsaures Uranoxyd*** wird durch Lösen des durch Glühen von salpetersaurem Uranoxyd erhaltenen Uranoxyds in Milchsäure dargestellt; es setzt sich aus der abgedampften Lösung in hellgelben Krusten ab. Die Auflösungen werden im Sonnenlichte zersetzt. In Weingeist ist es kaum löslich. Aus der Analyse ergiebt sich die Formel: $U_2O_3 + C_6H_5O_5$. ***Milchsaures Eisenoxyd, Chromoxyd*** und ***milchsaure Thonerde*** sind nicht krystallisirbar. ***Milchsaures Eisenoxydul*** wird nach Pagenstecher durch Zersetzen des milchsauren Ammoniaks mit Eisenchlorür oder auch des Eisenvitriols mittelst milchsaurem Baryt dargestellt. In beiden Fällen setzt man zum Filtrat Alkohol, wodurch sich das Salz in feinen weissen Nädelchen abscheidet. Es löst sich schwierig in kaltem Wasser, leichter in kochendem Wasser und Alkohol. Die Lösungen reagiren stark sauer und färben sich an

Digitized by Google

der Luft dunkelbraun, ohne ein basisches Eisenoxydsalz abzusetzen. An der Luft bleibt es unverändert; bei 50—60° verliert es Wasser und bräunt sich; bei 120° zersetzt sich das vorher bis zum Oxyd oxydirte Salz. Unter der Luftpumpe verliert es sämmtliches Wasser, entsprechend 3 Aeq. Das lufttrockene Salz hat die Zusammensetzung: $Fe\,O + C_6\,H_5\,O_5 + 3\,H\,O$. *Milchsaures Zinkoxyd* wird durch Kochen von reiner Milchsäure mit kohlensaurem Zinkoxyd erhalten. Es löst sich in 58 Theilen kaltem und 6 Theilen kochendem Wasser und verliert über Schwefelsäure kein Wasser. Die Formel des lufttrocknen Salzes ist: $Zn\,O + C_6\,H_5\,O_5 + 3\,H\,O$. *Milchsaures Nickeloxydul* entsteht durch Kochen von kohlensaurem Nickeloxydul mit Milchsäure oder beim Zusammenbringen von milchsaurem Baryt mit schwefelsaurem Nickeloxydul und krystallisirt in apfelgrünen Nadeln. Es ist fast unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in kochendem Wasser und unlöslich in Alkohol. Die Lösungen reagiren sehr schwach sauer. Dieses Salz ist luftbeständig und enthält 3 Aeq. Wasser, wovon 2 bei 100°, das dritte erst bei 130° entweicht. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $Ni\,O + C_6\,H_5\,O_5 + 3\,H\,O$. *Milchsaures Kobaltoxydul* wird durch Kochen des Kobaltoxydhydrates mit Milchsäure erhalten. Es ist ein pfirsichblüthrothes, der Nickelverbindung sehr ähnliches Salz. Es ist luftbeständig und verliert über Schwefelsäure kein Wasser, wohl aber im Vacuum. Das lufttrockne Salz hat die Formel: $Co\,O + C_6\,H_5\,O_5 + 3\,H\,O$. *Milchsaures Manganoxydul* wird in farblosen oder in amethystfarbigen Krystallkrusten durch Kochen des kohlensauren Manganoxyduls mit Milchsäure erhalten. Es löst sich in Wasser und siedendem Alkohol. Das milchsaure Manganoxydul ist vollkommen luftbeständig, verliert aber über Schwefelsäure 9 p. C. und im leeren Raume 2 Aeq. Dem lufttrocknen Salze gehört die Formel an: $Mn\,O + C_6\,H_5\,O_5 + 3\,H\,O$. *Milchsaure Bittererde* erhält man beim Zusammenbringen von milchsaurem Baryt mit schwefelsaurer Talkerde oder durch Kochen der kohlensauren Talkerde mit Milchsäure in Krystallkrusten. Es ist unlöslich in Alkohol, löslich aber in Wasser. Die völlig neutrale Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen einen atlasglänzenden Rückstand von silberweisser Farbe. Die Verfasser können die Angabe, dass dieses Salz verwittere, durchaus nicht bestätigen. Bei 100°

Digitized by Google

entweichen 21,12 p. C., entsprechend 3 Aeq. Seine Formel ist: $MgO + C_6H_5O_5 + HO$. *Milchsaurer Kalk* wird durch Sättigen von kohlensaurem Kalk mit Milchsäure dargestellt. Er schiesst aus der concentrirten wässrigen Lösung in kleinkrystallinischen rundlichen Körnern an, löst sich in jedem Verhältniss in kochendem Wasser und Alkohol, weil er bei dieser Temperatur in seinem Krystallwasser schmilzt. Die Analyse dieses Salzes bestätigt die schon früher aufgestellte Formel: $CaO + C_6H_5O_5 + 5HO$. Nach den Verfassern geht bei 100° sämmtliches Krystallwasser fort, der Angabe Wackenroder's zuwider, nach welcher das fünfte Aequivalent erst bei 130° entweichen soll (Arch. d. Pharm. XLVII, 261). ***Milchsaurer Kalk mit Chlorcalcium.*** Wenn man die wässrige Lösung des milchsauren Kalkes mit vielem Chlorcalcium versetzt, so krystallisirt das Doppelsalz in prismatischen Krystallen heraus. In Wasser und in kochendem Weingeist löst es sich leicht auf. Das lufttrockne Salz hat die Formel: $CaCl + (CaO + C_6H_5O_5) + 6HO$. ***Milchsaure Strontianerde*** $SrO, C_6H_5O_5 + 3HO$. Das ***Barytsalz*** kann nicht krystallinisch dargestellt werden; dasselbe gilt von dem milchsauren Kali, Natron und Ammoniak. ***Saurer milchsaurer Baryt*** und ***saurer milchsaurer Kalk.*** Wenn man zu milchsaurem Baryt noch einmal so viel Milchsäure setzt, als er enthält, und zu milchsaurem Kalk einen Ueberschuss derselben, so erhält man in beiden Fällen saure Salze. Das Kalksalz hat die Formel: $CaO, HO + 2C_6H_5O_5 + 2\dot{H}$, das Barytsalz: $BaO, C_6H_5O_5 + HO, C_6H_5O_5$. Die Existenz dieser sauren Salze führt die Verfasser zu der Annahme, dass die Milchsäure eine zweibasische Säure sei. Die Formel für dieselbe würde demnach

$$C_{12}H_{10}O_{10} + 2HO$$

sein.

Digitized by Google

L.

Darstellung des Chloroforms.

Von

Huraut und ***Larocque.***

Das Chloroform scheint eine ausgedehnte Anwendung in der Folge zu finden; es löst leicht Kautschuk, Gummi-Lack, Copal u. A., Brom, Jod, die flüchtigen Oele, die Alkaloïde, die Fette u. s. w. Um es am wohlfeilsten zu bereiten, nimmt man **35** Litres *) Wasser, welche man in einer Destillirblase im Wasserbade bis auf **36—40°** C. erwärmt. Darin zerrührt man **5** Kilogr. **) gebrannten und zerfallenen Kalk, sodann **10** Kilogr. Chlorkalk. Hierzu fügt man **1½** Litre ***) Alkohol von **85°**; ist die Mischung gemacht, so bringt man das Wasser so schnell als möglich zum Kochen. Sobald der Helm und Hals heiss geworden, mässigt man das Feuer; die Destillation geht schnell vor sich und unterhält sich bis zu Ende der Operation selbst. Das Chloroform trennt man auf gewöhnlichem Wege vom Wasser. Dieses benutzt man zu einer neuen, unmittelbar darauf vorgenommenen Darstellung. In die Blase bringt man, ohne etwas von der vorigen Operation herauszunehmen, **10** Litres Wasser; ist die Temperatur auf **36—40°** gestiegen, so fügt man **3—4** Kilogr. Kalk und **10** Kilogr. Chlorkalk hinzu. Man vertheilt die Massen sorgfältig und bringt sodann das Chloroform haltende Wasser von der vorigen Operation hinzu, gemischt mit **1** Litre Alkohol. Man kann mit einer geräumigen Blase eine dritte und eine vierte Destillation ausführen.

Bei vier Destillationen sind verwendet worden nach und nach **4½** Litres oder **3825** Grm. Alkohol von **85°**.

Die erste Destillation gab			550	Grm.	Chloroform.
die zweite	„	„	640	„	„
die dritte	„	„	700	„	„
die vierte	„	„	730	„	„
			2620	„	„

*) 30½ Quart.
**) 10½ Pfund preuss. Gew.
***) 1½ Quart.

Digitized by Google

Der Preis des Kilogramms beträgt darnach 14 Franken *).

40 Kilogr. Chlorkalk zu 65 Cent.	26	Franken	— Cent.
17 „ Aetzkalk zu 5 Cent.	—	„	85 „
4½ Litres Alkohol zu 85° zu 85 Cent.	3	„	40 „
Brennmaterial	1	„	50 „
Gefässe und Arbeitslohn für ½ Tag	4	„	— „
	35	Franken	75 Cent.

Je schneller die Operation ausgeführt wird, desto mehr Chloroform wird gewonnen. Aufschäumen der Masse bemerkt man bei Anwendung des Wasserbades und des gebrannten Kalks fast gar nicht; das Chloroform enthält kein freies Chlor.

(C. R. XXVI, 104.)

LI.

Darstellung des Chloroforms.

Nach den Versuchen von Meurer in Dresden ist die von Rud. Böttger vorgeschriebene Methode aus Chlorkalk und essigsaurem Natron und öfteres Zurückgiessen des acetonhaltigen Destillates unvortheilhaft. (Pharm. Centralbl. 1848, S. 154.) Dasselbe bestätigen die Erfahrungen von Herrn Carl Erdmann in Leipzig.

LII.

Die Formel des Chinons (Chinoyls)

hat Wöhler zu $C_{25} H_8 O_8$ angegeben. Laurent hat sie in $C_{24} H_8 O_8$ umgewandelt (C = 75; H = 12,5; O = 100), dieselbe, welche früher Woskressensky aufgestellt hatte. Wöhler theilt mit, dass die letztere Formel mit den von ihm aus dem Chinon abgeleiteten Verbindungen besser stimme.

(C. R. XXVI, 121.)

---

*) Etwa 3 Thaler 20 Silbergroschen.

Digitized by Google

LIII.

Entzündung der Luft in Erzminen.

Von

A. Daubrée.

So viel mir bekannt, sind die leider so häufigen Entzündungen der Gase in den Steinkohlenbergwerken noch nicht in Erzminen beobachtet worden. Im Elsass sind jedoch einige derartige Fälle vorgekommen.

Die Minen von Gundershoffen (Bas-Rhin) bearbeiten ein Lager von pisolithischem Eisenerz; das Erz liegt 19 Meter tief, auf Mergelschichten des oberen Lias. Nach mehrern Explosionen, die ohne Schaden vorübergingen, wurden 1824 mehrere Arbeiter erheblich verletzt.

Zu Winckel (Haut-Rhin), wo das Erz ähnlich wie zu Gundershoffen gelagert ist, jedoch auf den obern Schichten des Jurakalkes ruht, fand 1832 eine Explosion statt, und eine minder heftige am 27. Juni 1846.

Bei Giromagny entzündete sich das Gas im März 1846 in den Gängen, welche pyritisches Kupfererz fördern.

Es scheint, dass das Gas in den Eisenminen Grubengas ist, welches an den beiden ersten Orten aus bituminösen Lias- oder Oolithen-Schichten herrührt, auf denen das Erzlager ruht und zu denen das Gas durch Spaltungen empor dringt. In Giromagny stammt das Gas wahrscheinlich aus den Uebergangsschichten, welche den Erzgang umgeben. *(C. R. XXVI, 98.)*

LIV.

Quantitative Bestimmung des Chroms durch Kohlensäure.

Vohl basirt eine Methode (Ann. d. Ch. u. Ph. LXIII, 398) zur Bestimmung des Chroms auf das Verhalten der Chromsäure

Digitized by Google

zu Oxalsäure; werden beide zusammengebracht, so giebt erstere Sauerstoff an die Oxalsäure ab, die in Kohlensäure übergeht, während sich Chromoxyd bildet, denn: $2\,(Cr\,O_3) + 3\,(C_2\,O_3) = Cr_2\,O_3 + 6\,(C\,O_2)$. Man erhält also für jedes Aequivalent $Cr\,O_3$ 3 Aeq. $C\,O_2$. Der Verfasser benutzte zur Bestimmung der Kohlensäure den bekannten Apparat von Will und Fresenius. Hat man $Cr\,O_3$ in einer Verbindung, so verfährt man genau wie bei der Braunsteinprobe; ist aber ein chlorchromsaures Salz vorhanden, so muss dem Salze zur Verhinderung des Freiwerdens von Chlor oder Chlorwasserstoff Quecksilberoxyd zugesetzt werden. Hat man $Cr_2\,O_3$, so führt man dasselbe in Chromsäure über, indem man das Oxyd in Kalilauge löst und durch die Lösung Chlor leitet, bis die grüne Farbe in eine gelbrothe übergegangen ist; die Flüssigkeit wird mit Kali zersetzt, abgedampft, schwach geglüht, mit Quecksilberoxyd zusammengebracht und wie oben verfahren; aus der entwichenen Kohlensäure lässt sich leicht das Chromoxyd berechnen, da für 1 Aeq. $Cr_2\,O_3$ 6 Aeq. $C\,O_2$ frei werden, denn: $Cr_2\,O_3 + 3\,O = 2\,(Cr\,O_3)$. $2\,Cr\,O_3 + 3\,C_2\,O_3 = Cr_2\,O_3 + 6\,C\,O_2$.

LV.

Ueber das Vorkommen von natürlichem kohlensaurem Manganoxydul in Irland.

Von

Robert Kane.

(Philosophic. Magazine, Jan. 1848, 37.)

Der Fundort dieser Substanz ist in dem Stadtgebiete von Glandree, im östlichen Theile der Grafschaft Clare, in der Nähe eines Bergrückens, 900 Fuss über dem Meeresspiegel, zur Seite einer neuen Strasse zwischen Scariff und Gart.

Die Felsart des Fundortes ist rother Sandstein, mit Thonschiefer gemischt. Die Oberfläche ist ferner mit Sandsteintrüm-

Digitized by Google

mern und Torf bedeckt, welche Dämme bilden, in deren Mitte sich Bassins befinden, worin sich Absätze von kalkreichem Mergel befinden. Die ausgedehnte Anwendung dieses Mergels veranlasste mich, neue Fundorte desselben zu finden; die Anlage einer neuen Strasse benutzend, suchte ich mir Proben von allen dem Mergel ähnlichen Substanzen zu verschaffen, die in der ganzen Länge der Strasse vorkommen. Unter ihnen befand sich eine rehfarbene Erde, die hauptsächlich beim Erwärmen mit Säuren heftig aufbrauste und bei näherer Prüfung sich nicht aus kohlensaurem Kalk, sondern aus kohlensaurem Manganoxydul bestehend erwies.

Diese Substanz bildet eine einige Zoll dicke Schicht und liegt unter einer zwei Fuss dicken Lage von Moor; unter ihr befindet sich Sandstein und Schiefer. Bei vorsichtigem Trocknen erwies sich die Substanz als nicht völlig amorph, sie bestand aus Knötchen einer reineren Substanz, in einer weniger reinen eingelagert; diese Knötchen waren so weich und so zerreiblich, dass wenige von den in das Museum gebrachten Stücken unversehrt geblieben sind.

Die Zusammensetzung zweier verschiedener Proben dieses Minerals war folgende:

	A.	B.
Kohlensaures Manganoxydul	74,55	79,94
kohlensaurer Kalk	Spur	2,43
kohlensaures Eisenoxydul	15,01	11,04
Thon und Sand	0,33	0,37
organische Substanz und Verlust	10,11	6,22
	100,00	100,00.

Das kohlensaure Manganoxydul ist bekanntlich eine der seltensten Formen, unter denen dieses Metall vorkommt, und so viel ich weiss, ist es nur in fester und krystallinischer Form gefunden worden. Der Zustand dieser neu beschriebenen Substanz kann daher möglicherweise von Nutzen für die Wissenschaft sein; so viel ist gewiss, dass dieselbe noch nie als mergelähnliche Substanz unter einer Moordecke in grosser Ausdehnung gefunden worden, noch überhaupt als irisches Mineral bekannt ist.

Digitized by Google

LVI.

Ueber die Bedeutsamkeit einzelner Begrenzungstheile einer Krystallform auf die Verwitterung der wasserhaltigen Hydrolyte.

Vom

Professor *G. Suckow* in Jena.

(Anhangsweise eine Uebersicht der vom Verf. in seiner neuerdings erschienenen Lehre von der *Verwitterung im Mineralreiche* behandelten Gegenstände.)

Bei der Bearbeitung meiner Lehre von der *Verwitterung im Mineralreiche* (Leipzig, bei Baumgärtner, 1848) kam unter der grossen Mannigfaltigkeit von Gegenständen zunächst nicht blos das bunt Angelaufene mancher gediegener Metalle, Legirungen und Schwefelmetalle, sondern auch das weisse Beschlagen der Krystallflächen mehrerer Salze zur Sprache. Dabei gelangte ich auf Resultate, welche manche interessante Beziehungen zwischen den verschiedenen Theilen einer Krystallcombination und den chemischen, auf dergleichen Krystalle ausgeübten Angriffen der Atmosphärilien zu enthalten scheinen; es ergab sich, dass das bunte Anlaufen nur gewisser Flächen einer Krystallcombination *) auf der in einem und demselben Krystalle

*) Durch viele Vergleichungen glaube ich mich nämlich davon überzeugt zu haben, dass an den Eisenglanzkrystallen sämmtliche Flächen mit Ausnahme von *o R* durch die Einwirkung der atmosphärischen Feuchtigkeit bunt anlaufen und so das erste Stadium zur Bildung von Eisenoxydhydrat bezeichnet wird; auch ist so viel ausgemacht, dass nur die O-Flächen der Bleiglanzkrystalle, so wie der Magneteisensteinkrystalle, einem Buntanlaufen durch den Sauerstoff der Luft unterworfen sind; dass an dem zwei- und einaxigen Kupferkiese jede verschiedene Krystallfläche verschieden, und zwar *P* purpurroth, 2 *P* ∞ blau und ∞ *P* ∞ grün anläuft.

Digitized by Google

nach verschiedenen Richtungen verschieden thätigen Elasticität beruhe, durch welche die Mineralien fähig werden, die das bunte Anlaufen bewirkenden Atmosphärilien auf verschiedenen Flächen in höherem oder geringerem Grade aufzunehmen und abzustossen *); ich fand, dass in dem weissen Beschlagen zunächst der Ecken, Kanten und rauhen Flächen sich eine rasche Einstrahlung der Luftwärme beurkunde, durch welche das Krystallwasser zum Abscheiden gebracht wird.

Da das zuletzt erwähnte Resultat eben so wohl in krystallographischer, als auch in chemischer Hinsicht interessant ist, da hierdurch namentlich eine Bedeutsamkeit der Begrenzungselemente der Krystalle auf die in Krystallwasserabscheidung bestehende Verwitterung dargethan wird, so dürfte eine besondere Betrachtung dieses Verhältnisses nicht ganz überflüssig sein.

Prüft man nämlich die auch noch so frischen und unversehrten Krystalle der wasserhaltigen Hydrolyte, d. h. der wasserhaltigen, in Wasser löslichen Salze, auf die Beschaffenheit ihrer Oberfläche, so ist allerdings vorauszusetzen, dass die Natur in jeder Krystallfläche auf die Darstellung einer *ebenen* Fläche hinarbeite, wie diess besonders aus dem höchst eminenten Charakter der den Spaltungsflächen entsprechenden Minima der Cohärenz hervorzugehen scheint; auf der anderen Seite lässt sich aber auch nicht in Abrede stellen, dass diese plastische Tendenz theils durch periodische Intermittenzen des Krystallisationsprocesses, theils auch durch störende Einwirkung der die krystallisirende Substanz umgebenden Matrix oder Flüssigkeit auf viel

*) Wie die interessanten akustischen Untersuchungen Savart's (in Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. 1829, Bd. XVI, S. 206 u. ff.) und die gründlichen Forschungen Neumann's (über das Elasticitätsmaass krystallinischer Substanzen der homoëdrischen Abtheilung; ebendas. 1834, Bd. XXXI, S. 177 u. ff.) gezeigt haben, sind auch fast alle Verschiedenheiten der Tenacität in den Krystallen auf eine krystallographisch gesetzmässige Weise vertheilt. Im Geiste der Undulationstheorie würde denn analog den verschiedenfarbigen Lichtstrahlen und deren verschiedener chemischen Thätigkeit jenes ungleiche Verhalten verschiedener Krystallflächen in einem ungleichen Grade wirksamer Wellen begründet sein; die den atmosphärischen Angriffen am meisten unterworfenen Flächen würden hiernach diejenigen sein, deren Axen die geringste Wellengewalt den einwirkenden Atmosphärilien entgegenstellen und daher den Wellen der rothen Strahlen entsprechen.

Digitized by Google

fältige Weise modificirt und gehemmt werden müsse, daher auch die allgemeine Configuration der Krystallformen keineswegs regelmässig ist, sondern durch mancherlei Unebenheiten entstellt. Es entstehen daher eben so wohl gestreifte *), als auch drusige, rauhe, unbestimmt unebene Krystallflächen.

So wie nun die meisten einzelnen, homogenen Mineralien und die aus ihnen zusammengesetzten Gesteine vermöge ihrer mannigfaltigen Rauhheiten leicht abgekühlt werden, indem sie durch diese Unebenheiten ihrer Oberfläche leicht die strahlende Wärme von sich geben, daher auch, in dem Falle, wenn sie dem freien Himmel zugekehrt sind, nach warmen heiteren Sommertagen, bei stiller Luft, schon vor Sonnenuntergang, im Schatten, oder nach Sonnenuntergang leicht feucht werden und nach Maassgabe der Abkühlung entweder mit Thau oder mit Reif beschlagen, und weil in allen Fällen diejenige Art der Oberfläche der Körper bei auffallender Wärmestrahlung die Wärme von Aussen leichter aufnimmt, welche fähiger ist, sie gegen kalte Umgebung leichter herzugeben, so werden denn auch die wasserhaltigen Hydrolyte durch ihre Asperitäten, so wie durch jede ihrer Ecken und Kanten geeignet sein, gerade an diesen Stellen der allgemeinen Luftwärme mehr Angriffspuncte darzubieten, also an diesen Stellen zuerst die Wärme aufzunehmen und durch die aufgenommene Wärme das Krystallwasser zur Ausscheidung zu bringen und auf diese Weise daselbst am ersten zu verwittern und mehlig zu beschlagen **): ein Beschlag, welcher selbst auch

*) Das Gestreifte der Flächen ist jederzeit an unterbrochen combinirten Krystallen beobachtbar und die Folge der successiven Ausbildung irgend einer Fläche; so ist z. B. die aus ∞P und P combinirte Varietät des Quarzes auf den ∞P-Flächen mehr oder weniger horizontal gestreift.

**) In Uebereinstimmung hiermit sagt Faraday (in der sechsten Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektricität; in Poggendorff's Annal. d. Phys. u. Chem. 1834, Bd. XXXIII, S. 186, in der Anmerkung): „Als ein sonderbares Beispiel von dem Einflusse mechanischer Kräfte auf chemische Verwandtschaft will ich anführen, dass gewisse Substanzen nicht effloresciren, wenn ihre Oberflächen unverletzt sind, dagegen aber sogleich, wenn diese verletzt werden. Wenn Krystalle von kohlensaurem, phosphorsaurem oder schwefelsaurem Natron, deren Flächen nirgends abgestossen sind, vor äusserer Verletzung geschützt werden, effloresciren sie nicht. So habe ich Krystalle von

Digitized by Google

gerade durch seine Rauhheiten dazu beiträgt, von Neuem Wärme aufzunehmen und so zum weiteren, nach Innen erfolgenden Vorwärtsschreiten der Zerstörung zu verhelfen. Dass daher vor Allem auch der pulverisirte Zustand solcher Salze einer dergleichen Verwitterung sehr günstig, ist leicht begreiflich, abgesehen davon, dass ausserdem die Grösse des Sinus desjenigen Winkels, unter welchem die Sonnenstrahlen dergleichen Salze treffen, so wie die Ungetrübtheit und die Trockenheit, Verdünnung und Bewegung der Luft von wesentlichem Einflusse auf die Verwitterung dieser Art ist.

Eine fortgesetzte vergleichende Beobachtung überzeugte mich aber auch von einer verschiedenen Verwitterbarkeit und zwar von einem verschiedenen Maasse des Wasserverlustes der verschiedenen, einfachen, wasserhaltigen Hydrolyte (Salze zweiter Ordnung).

Diese verschiedene Verwitterbarkeit der verschiedenen einfachen, im pulverisirten Zustande der Luftwärme ausgesetzten Salze lässt sich nach dem gleichzeitig und unter übrigens gleichen Umständen erlittenen Gewichtsverluste nebst dem hiernach berechneten und ihm allein zu Grunde liegenden Wasserverluste am besten in tabellarischer Form übersehen.

Die verschiedenen, im Freien durch die mittlere Sonnenwärme von 20° R. innerhalb 3 Julitage bei N-W-Wind und bei einem Hygrometerstande = 48 (nach de Luc) verwitterten Salze (und zwar reine Präparate) der bezeichneten Ordnung geben dann, nach dem abnehmenden Gewichts- und resp. Wasserverluste geordnet, folgende Uebersicht:

---

kohlensaurem Natron vom September 1827 bis zum Januar 1833 vollkommen durchsichtig und unverändert aufbewahrt, Krystalle von schwefelsaurem Natron eben so vom Mai 1832 bis zur gegenwärtigen Zeit, November 1833. Wenn aber die Oberfläche irgendwo geritzt oder abgestossen wurde, so begann die Efflorescenz daselbst und überzog das Ganze. Die Krystalle waren nur in Abdampfschalen gelegt und mit Papier bedeckt."

Digitized by Google

Name des Salzes.	Grösse d. erlittenen Gewichtsverlustes; das Gewicht d. unzersetzten Salzes = 1 gesetzt.	Wassergehalt im unveränderten Zustande nach p. C.	Quantität des ausgeschiedenen Wassers nach p. C.	Der im veränderten Zustande noch rückständige Wassergehalt nach p. C.
Glaubersalz	0,5446	56	30,49	25,51
Natronsalz	0,3920	63	24,69	38,31
Eisenvitriol	0,0833	42	3,49	38,51
Zinkvitriol	0,0477	44	2,09	41,91
Bittersalz	0,0215	51	1,09	49,91
Kupfervitriol	0,0194	36	0,69	35,31.

Dass ich die verwitternden Kräfte auf obige Salze nicht über 3 Tage hinaus einwirken liess, verhinderte der an dem darauf folgenden Tage in der Luft aufgetriebene Staub, dessen Entfernthalten für genaue Gewichtsbestimmungen nothwendig, aber auch oft sehr schwer, wo nicht ganz unmöglich ist, sobald die Einwirkung der Sonnenwärme und frischer Luftzug die Bedingungen des Verwitterungsprocesses sind.

War daher die Zeit der Verwitterung nur auf wenige Tage beschränkt und die Verwitterung aller jener Salze noch keine vollständige, sondern nur eine erst beginnende, so ist doch der Erfolg dieser selbst auch blos partiellen Verwitterung schon geeignet, für ein vollgültiges Analogon des Resultates angesehen zu werden, welches Gay-Lussac aus seinen nicht unterbrochenen, länger fortgesetzten Versuchen erhielt, gemäss welchen das Glaubersalz sein sämmtliches Krystallwasser, jedes andere wasserhaltige Salz dagegen innerhalb derselben Zeit nur einen Theil desselben verlor *).

Die ausserordentliche Wichtigkeit der mineralischen Verwitterung in theoretischer und praktischer Hinsicht, namentlich die allgemeine Bedeutsamkeit der verschiedenen Verwitterungsgrade für die Diagnose der Mineralien, die vielseitigen Beziehungen dieser Zerstörungsprocesse auf Geologie, Metamorphologie, Agricultur und Baukunst veranlassten mich, die zum Theil noch sehr

---

*) S. Gay-Lussac in den *Annales de Chim. et de Phys. Vol. XXXVI, p. 334 etc.*

Digitized by Google

schwankend und willkührlich gestellte Lehre von der Verwitterung zum Gegenstande einer genaueren und zwar der oben erwähnten besonderen Schrift zu wählen, eines Versuches, bei welchem ich zunächst nur eine übersichtliche Darstellung der allgemeinen Gesetze aller Verwitterungen beabsichtigte. Obgleich ich für viele Gegenstände fast gar keine Vorarbeiten fand, die mich in meinen Untersuchungen zu leiten vermocht hätten, und viele, in Journalen und geognostischen Beschreibungen zerstreute Notizen mühsam aufzusuchen waren, so hoffe ich doch trotz allen Schwierigkeiten, mit welchen die Ausführung dieses ersten Versuches verbunden war, den bezeichneten Zweck erreicht zu haben.

Eine kurze Uebersicht des Inhalts wird die Anordnung der mannigfaltigen hier in Betracht kommenden Fälle der Verwitterung nach den allgemeinen ihnen zu Grunde liegenden Gesetzen am einleuchtendsten darthun.

Einleitung.

Dieselbe erörtert:

I. Die Eigenthümlichkeiten der Mineralien im Vergleiche mit den Pflanzen und Thieren;

II. den Begriff der mineralischen Verwitterung und zwar dahin, dass darunter jeder *chemische* Angriff der unseren Witterungsverhältnissen zu Grunde liegenden Agentien, nämlich der chemische Angriff der Atmosphärilien, so wie des Lichtes und der Wärme, auf einzelne Mineralien und ganze Gebirgsmassen zu verstehen ist; ausserdem wird hier die wissenschaftliche Behandlungsweise der die Verwitterung betreffenden Gegenstände bezeichnet.

Erster Abschnitt.

Die Verwitterung der Mineralien durch die atmosphärische Luft.

Da Sauerstoff, Feuchtigkeit (Regenwasser) und Kohlensäure diejenigen einzelnen Gemengtheile der atmosphärischen Luft sind, welche entweder einzeln für sich, oder in ihrer mechanischen Verbindung gepaart auf die Mineralien zerstörend ein-

Digitized by Google

wirken *); so vertheilt sich der Inhalt dieses Abschnittes in folgende Capitel:

Erstes Capitel.

Die Verwitterung der Mineralien durch den atmosphärischen Sauerstoff.

A. Beschreibung dieser Verwitterung im Allgemeinen nach ihren Gesetzen und Modificationen.

Indem diese Verwitterung darauf zurückkommt, dass sich der Sauerstoff mit den unedlen Metallen in ihrem theils elementaren, theils legirten, theils geschwefelten, theils auch oxydulirten Zustande verbindet, so kommen

B. für *die Bestätigung der Gesetze durch Thatsachen* folgende Mineralien in Betracht. Der Oxydation unterliegen nämlich

I. in ihrer Isolirung:

1) das gediegene Arsenik
2) das Arsenikeisen
3) das Arseniksilber
} (woraus die arsenige Säure resultirt),

4) das gediegene Antimon
5) das Antimonsilber
} (woraus die Antimonblüthe hervorgeht),

6) das Schilfglaserz,

7) das gediegene Wismuth
8) das Nadelerz
} (woraus sich Wismuthocker erzeugt),

---

*) Zwar giebt es in der Luft noch mehrere andere Gasarten, vor Allem nämlich den Stickstoff; derselbe ist aber, trotz dem, dass er beinahe bis zu 79 Volumprocenten vorhanden ist, auf die Mineralien nicht chemisch thätig, sondern retardirt nur und mässigt die chemische Thätigkeit des in der Luft ungefähr bis zu 21 Volumprocenten vorhandenen Sauerstoffes bei den Processen der allmähligen Oxydation. Andere Gasarten sind sowohl ihrer sehr geringen Menge, als ihres meist nur örtlichen Vorkommens wegen blos als zufällige zu betrachten. Ob z. B. die Thonerdeabscheidung, welche Malaguti und Durocher *(Annal. de Chim. et de Phys. 1816, Août)* der Einwirkung des Ammoniaks auf thonerdehaltige Silicate zuschreiben, hierin in der That ihren Grund hat, lasse ich noch dahingestellt, da doch der fasrige Malachit, dessen Substanz gegen Ammoniak so überaus empfindlich ist, sich in seinem Glanze selbst innerhalb 15—20 Jahren unverändert behauptet.

Digitized by Google

9) das Magneteisenerz } (aus welchen sich Eisenoxyd
10) der Eisenspath } bildet),
11) das Würfelerz,
12) der Skorodit,
13) der Vivianit,
14) der Manganit (aus dessen höherer Oxydation im ersten Stadium der Hausmannit, im anderen Stadium der Varvicit hervorgeht und endlich der Pyrolusit erzeugt wird),
15) das Weissbleierz (aus dessen Substanz, unter Abscheidung der Kohlensäure, die Mennige hervorgeht),
16) der Bleiglanz (aus dessen Oxydation entweder der Bleivitriol oder die Mennige als krustenartiger Ueberzug oder pulveriger Beschlag hervorgeht),
17) das Arsenik-Fahlerz,
18) der Kupferkies (aus welchem sich unter Abscheidung theils des Schwefels, theils des Schwefelkupfers Eisenoxyd bildet),
19) der Kupferantimonglanz,
20) der Pyrit (aus dessen Substanz unter Abscheidung des Schwefels das Eisenoxyd entsteht),
21) die Zinkblende (woraus unter Abscheidung des Schwefels Zinkoxyd erzeugt wird),
22) der Antimonglanz (aus dessen Oxydation unter Abscheidung von Schwefel die Antimonblüthe hervorgeht),
23) der Molybdänglanz (woraus unter Schwefelabscheidung der Molybdänocker sich erzeugt);

II. in ihrer gegenseitigen und zur Wechselwirkung beitragenden Berührung:

1) der Bleiglanz und gewisse Antimonerze (z. B. Antimonarsen) (woraus Bleiniere hervorgeht, z. B. bei Przibram),
2) der Bleiglanz und der Arsenikkies, welche zur Bildung von Braunbleierz beitragen.

Digitized by Google

Zweites Capitel.

Die Verwitterung der Mineralien durch das theils zugleich mit, theils auch ohne atmosphärischen Sauerstoff thätige, gasartige oder tropfbarflüssige Atmosphärwasser.

A. Beschreibung dieser Verwitterung im Allgemeinen nach ihren Gesetzen und Modificationen.

B. Bestätigung der Gesetze durch Thatsachen, nämlich:

I. Einer Umwandlung der zuerst durch den Sauerstoff der Luft gebildeten Oxyde in *Oxydhydrate* sind unterworfen:

1) Der Eisenspath (welcher in Brauneisenocker oder Brauneisenstein verwandelt wird),
2) der Ankerit,
3) der eisenoxydulhaltige Bitterspath und Dolomit,
4) der eisenoxydulhaltige Talkspath,
5) der eisenoxydulhaltige Manganspath,
6) der Kapnit,
7) der Triplit,
8) der Triphylin,
9) der Lievrit,
10) der Olivin (welcher in Eisenoxydhydrat und Serpentinmasse zerfällt) *),
11) der Fayalith **),
12) der Pinit,
13) die chlorcalciumhaltigen Mineralien (Flussspath und Apatit; jener wird in erdigen Flussspath, dieser in erdigen Phosphorit verwandelt),

---

*) Eine dergleichen Umwandlung des sowohl in Carbonaten als auch in Phosphaten und Silicaten enthaltenen Eisenoxyduls in Eisenoxydhydrat ist wohl eine der am häufigsten vorkommenden Verwitterungserscheinungen, wie diess schon das allmählige Braunwerden und endliche braune Beschlagen aller dergleichen Mineralien hinreichend darthut.

**) Dieses Mineral dürfte streng genommen wohl für keine homogene Masse, sondern nur für ein Gemeng zu halten sein, zusammengesetzt nämlich aus Kieselsäure, Eisenoxydul, Talkerde, Thonerde, Kupferoxyd mit etwas Schwefeleisen in sehr schwankenden und unbestimmten Verhältnissen.

Digitized by Google

14) der Pyrit (woraus entweder Brauneisenstein oder Nadeleisenerz hervorgeht),
15) der Markasit (aus dessen Zerstörung eben so wohl der Brauneisenstein, als auch manches Bohnerz resultirt),
16) der Antimonglanz (welcher in Antimonocker umgewandelt wird).

II. Der Umwandlung in *wasserhaltige Salze* nach bereits erlittener Oxydation sind unterworfen:

1) Der Arsenikkies (aus welchem nach Umständen eben so wohl der Skorodit, als auch der Eisensinter, so wie wohl auch der Arseniosiderit hervorgehen kann),
2) der Nickelarsenikkies (aus dessen Zerstörung gewöhnlich der Nickelocker und der Arseniosiderit zugleich hervorgeht),
3) der Nickelantimonkies,
4) der Kobaltarsenikkies (bei dessen Zerstörung sich eben so wohl der Arseniosiderit, als auch die Kobaltblüthe bildet),
5) der Rothnickelkies (Kupfernickel) (auf dessen Kosten sich der Nickelocker erzeugt),
6) der weisse Speiskobalt (durch dessen Zerstörung ebenfalls die Kobaltblüthe gebildet wird),
7) der Glanzkobalt (dessen Zerstörung theils auf Bildung von Kobaltblüthe, theils auf Erzeugung von Kobaltvitriol gerichtet ist),
8) das Arsenikkupfer (woraus nach Umständen eben so wohl der Condurrit, als auch der Kupferschaum, so wie der Erinit entsteht),
9) der Markasit (aus welchem unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel Eisenvitriol hervorgeht),
10) der Pyrit (durch dessen Zerstörung unter gleichzeitigem Freiwerden eines Antheiles vom Schwefel Eisenvitriol erzeugt wird) *),

*) Unter modificirten Umständen erzeugt sich auf Kosten von Markasit oder Pyrit wohl auch der Botryogen, der Coquimbit, der Copaipit, der Fibroferrit, das Braunsalz, das Gelbeisenerz, der Apatelit und der Vitriolocker.

Digitized by Google

11) der zwei- und einaxige Kupferkies (aus dessen Zerstörung der Kupfervitriol hervorgeht),
12) die Zinkblende (durch deren Zerstörung der Zinkvitriol entsteht).

III. Die *Bildung* oder auch *Vermehrung* von *Hydrat-* oder auch *Krystallwasser* erfahren:

1) Der Thenardit,
2) der Glauberit,
3) der Anhydrit (woraus der Gips hervorgeht),
4) der Kalkbaryt (wobei sich ein Gemenge von Gips und Schwerspath bildet),
5) die Kupferlasur (welche in Malachitmasse verwandelt wird),
6) der Zinkspath (welcher in Zinkblüthe übergeht),
7) der Manganspath (aus welchem der Witherit resultirt),
8) der Eisenglanz (welcher in Brauneisenstein umgewandelt wird),
9) der Fowlerit,
10) der Cordierit (welcher nach Verschiedenheit der aufgenommenen Wasserquantitäten und unter secundär erfolgender Talkerdeabscheidung entweder in Gigantolith, oder in Bonsdorffit, oder in Chlorophyllit, oder in Pinit, oder in Fahlunit, oder in Weissit, oder in Praseolith, oder in Esmarkit, oder in Aspasiolith umgewandelt wird),
11) der Orthit.

IV. Durch die auflösende Einwirkung der atmosphärischen Feuchtigkeit *deliquesciren* und in Gewässern *lösen sich auf:*

1) Das Steinsalz,
2) der Natronsalpeter,
3) das Braunsalz (Tekticit),
4) der Thenardit,
5) der Gips.

V. Einer durch das oft zugleich mit dem Sauerstoffe der Luft thätige Atmosphärwasser vermittelten und auf Erzeugung neuer Salze gerichteten *Wechselzersetzung* unterliegen vermöge ihrer geognostischen Vergesellschaftung:

Digitized by Google

1) Der Bitterspath (Dolomit) und der Gips (woraus Bittersalz und Kalkspath hervorgehen) *),
2) das Steinsalz und der Gips (woraus Glaubersalz oder auch zugleich Glauberit einerseits, Chlorcalcium andererseits hervorgehen),
3) das Steinsalz und der Boracit (aus welchen boraxsaures Natron und Chlormagnesium hervorgehen) **),
4) der Pyrit oder auch der Markasit und der Kalkspath (welche schwefelsaures Eisenoxydul und Gips produciren, indem der eine Antheil Schwefel des Pyrits oder Markasits, welcher nicht zur Bildung von Eisenvitriol gehört, durch Oxydation in freie Schwefelsäure verwandelt wird, die im Momente ihres Entstehens sich mit der Kalkerde des Kalkspaths und 2 Aeq. Wasser zu Gips verbindet),
5) der Pyrit und der Magnesit (aus welchen Bittersalz und Eisenvitriol erzeugt werden),
6) der Pyrit und der Magnesiaglimmer (welche Bittersalz und Eisenvitriol erzeugen),
7) der Pyrit und das Uranpecherz (aus welchen Eisenvitriol und Uranvitriol hervorgehen),
8) der Pyrit und der Alaunschiefer (durch welche schwefelsaure Thonerde und Eisenvitriol gebildet werden),
9) der Bleiglanz und das Rothkupfererz (aus welchen der Brochantit hervorgeht),
10) der Arsenikkies und der Kupferkies (durch welche sich einerseits Eisenvitriol, andererseits entweder Olivenerz, oder Würfelerz, oder Strahlerz erzeugen).

---

*) Bekanntlich zersetzt sich auch eine Gipsauflösung, wenn man kohlensaure Magnesia hinzusetzt, innerhalb 14 Tagen vollständig in kohlensaure Kalkerde und schwefelsaure Talkerde. Vergl. Struve über die Nachbildung der natürlichen Heilquellen, in Poggendorff's Ann. der Phys. u. Chem. 1826, Bd. VII, S. 352 u. ff. — Mitscherlich's Lehrbuch der Chemie, 1835, Bd. II, S. 129.

**) Die bei diesem Processe der Wechselwirkung ausserdem stattfindende Bildung von Bittersalz, deren Hoffmann in Gilbert's Annalen der Phys. 1824, Bd. LXXVI, S. 45 erwähnt, hat wohl darin ihren Grund, dass der die Boracitkrystalle umgebende Gips ebenfalls eine Wechselzersetzung mit dem gebildeten Chlormagnesium veranlasst.

Digitized by Google

Drittes Capitel.

Die Verwitterung der Mineralien durch die vorzüglich mit atmosphärischer Feuchtigkeit oder auch mit Regen-, Schnee-, Quell- und Flusswasser in Verbindung stehende, oft auch zugleich mit atmosphärischem Sauerstoffe thätige Kohlensäure der Luft.

A. Beschreibung dieser Verwitterung im Allgemeinen nach ihren Gesetzen und Modificationen.

B. Bestätigung der Gesetze durch Thatsachen; und zwar:

I. Die Umwandlung ihrer ganzen Substanz in ein entweder *halb-* oder *zweidrittel-* oder *doppelt-kohlensaures* Salz erleiden:

1) Der Kalkspath,
2) der Arragonit,
3) der Strontianit,
4) der Witherit,
5) der Baryto-Calcit,
6) der Eisenspath,
7) der Manganspath,
8) das Weissbleierz,
9) das gediegene Kupfer (welches in Malachit übergeht),
10) das Rothkupfererz (welches in Malachit- oder Kupferlasurmasse verwandelt wird).

II. Der Umwandlung blos *eines* und zwar entweder ihres *alkalischen* oder *alkalisch-erdigen* oder des *Kupfer-Bestandtheiles* in ein kohlensaures Salz und dessen Abscheidung aus ihrer ursprünglich mehrgliedrigen Mischung unterliegen:

1) Der Orthoklas
2) der Albit
3) der Leucit
4) der Porcellanspath
5) der Skapolith
6) die Hornblende
7) der Andalusit
8) der Leonhardit,

welche unter theilweisem Verlust von Kalk oder Kali und Kieselerde in Kaolin (Porcellanerde, Thon, Lehm) verwandelt werden; das Kali oder der Kalk ist in Verbindung mit atmosphärischer Kohlensäure weggeführt, die Kieselerde aber hat sich entweder im Wasser aufgelöst oder auf anderen Mineralien (als Quarz oder auch Opal) abgesetzt,

Digitized by Google

9) der Chabasit,
10) der Laumontit,
11) der Apophyllit,
12) der Pektolith,
13) der Kieselmangan,
14) der Kalkchromgranat (Uwarowit),
15) der Mergel,
16) der Basalt,
17) der Phonolith,
18) der Thonschiefer,
19) die kupferhaltigen Sulphuride (aus welchen sich das Kupfer als Malachit oder Kupferlasur abscheidet).

III. Einer durch die atmosphärische Kohlensäure vermittelten, entweder auf die *Erzeugung von Salzen* oder auf die *Abscheidung* elementarer, so wie binär verbundener Stoffe gerichteten *Reaction* sind folgende mit einander vergesellschaftete Mineralien unterworfen:

1) Das Steinsalz und der Kalkspath (aus welchen Sodasalz und Chlorcalcium hervorgehen),
2) der Pyrit und der Kalkspath (durch deren Reaction nicht blos Brauneisenstein oder auch Nadeleisenerz, sondern auch Gips gebildet wird),
3) der Speiskobalt und der Kalkspath (deren Wechselwirkung eine Bildung von Pharmakolith und gleichzeitige Abscheidung von Erdkobalt erzeugt und unter gewissen Umständen zur Entstehung von Gänseköthigerz beiträgt),
4) der Speiskobalt und der Bitterspath (durch deren Wechselwirkung der Pikropharmakolith und der Erdkobalt hervorgehen),
5) der Bleiglanz und der Witherit (welche zur Erzeugung von Schwerspath und Weissbleierz beitragen),
6) der Bleiglanz und der Kalkspath (aus welchen sich Weissbleierz und Gips erzeugt),
7) der Bleiglanz und der Baryto-Calcit (aus deren Wechselwirkung sich Schwerspath und Bleimulm abscheiden),
8) der Scheelkalk und der manganhaltige Brauneisenstein (woraus der Wolfram hervorgeht),

Digitized by Google

9) der Kupfervitriol und der Kalkspath (aus welchen sich Gips einerseits, andrerseits Malachit oder auch Kupferlasur erzeugt),
10) das Rothkupfererz und der Eisenspath (deren Reaction zur Erzeugung von gediegenem Kupfer und Brauneisenerz beiträgt),
11) der Eisenspath und der Quarz (woraus Gelbeisenstein, vieler Thoneisenstein und manches Bohnerz hervorgeht),
12) der Eisenspath und der Bleiglanz (beide erzeugen Weissbleierz und Brauneisenstein),
13) der Kalkspath und der Bleivitriol (aus welchen Weissbleierz und Gips erzeugt werden),
14) der Orthoklas und der Kalkspath (woraus kalkige Feldspathmasse, ausserdem auch wohl manches Steinmark hervorgeht),
15) der Leonhardit und der Prehnit (bei deren Reaction der Leonhardit in Prehnitmasse umgewandelt wird),
16) der Kalkspath und der Analcim (aus deren Wechselwirkung der Analcim in Prehnitmasse verwandelt wird),
17) der Augit und die feldspathigen oder die zeolithischen Gemengtheile des Basaltes oder auch der Wacke (welche zur Erzeugung der Grünerde beitragen).

Zweiter Abschnitt.

Die Verwitterung der Mineralien durch das Licht und die Wärme der Sonne.

Erstes Capitel.

Die Verwitterung der Mineralien durch das Sonnenlicht.

A. Beschreibung dieser Verwitterung im Allgemeinen nach ihren Gesetzen und Modificationen.

B. Bestätigung der Gesetze durch Thatsachen; nämlich:

Durch Entziehung acider Bestandtheile verändern ihr Colorit vorzüglich:

Digitized by Google

1) Das Silberhornerz,
2) das Bromsilber,
3) das Jodsilber,
4) die Antimonblende,
5) der Flussspath,
6) die Kobaltblüthe (welche bei der Desoxydation zugleich auch noch einen Wasserverlust erleidet),
7) der Kolophonit,
8) der Hyacinth.

Zweites Capitel.

Die Verwitterung der Mineralien durch die Sonnenwärme.

A. Beschreibung dieser Verwitterung im Allgemeinen nach ihren Gesetzen und Modificationen.

B. Bestätigung der Gesetze durch Thatsachen, nämlich:

Dem Verluste ihres Krystallwassers sind unter den in Wasser löslichen Salzen (Hydrolyten) unterworfen:

1) Das Glaubersalz,
2) der Natronalaun,
3) das Sodasalz (Natronsalz, Natron, Soda),
4) der Eisenvitriol,
5) der Zinkvitriol,
6) das Bittersalz,
7) der Kupfervitriol,
8) der Kalialaun.

Digitized by Google

LVII.

Ueber die mineralogische und chemische Beschaffenheit der Gesteine der Vogesen.

Von

A. Delesse.

Im Auszuge übersetzt von C. Rammelsberg.

Die Vogesen sind schon oft Gegenstand der Untersuchung von Seiten der Geologen gewesen, unter denen Voltz, Thirria, Hogard und Fournet, Dufresnoy und E. de Beaumont genannt werden müssen. Ungeachtet der vielfachen Aufschlüsse, welche hierdurch erlangt worden sind, ist doch die Kenntniss der mineralogischen und chemischen Natur der ungeschichteten Gesteine noch äusserst gering, um so mehr, als dieselben innerhalb eines kleinen Bezirkes die mannigfachsten Verschiedenheiten zeigen, wie sie bei den Flötzschichten nicht in gleichem Grade vorkommen.

Ich habe mich bemüht, die mineralogischen und chemischen Charaktere einer gewissen Anzahl von Gesteinen fest zu bestimmen, welche als Typen dienen konnten. Denn in der That zeigt ein genaueres Studium sehr bald, dass die Gesteine dieses Terrains höchst selten scharfe Grenzen darbieten, sondern im Gegentheil, dass zahlreiche, fast unmerkliche Uebergänge vorhanden sind, indem gewisse Mineralien auftreten, die das Gestein charakterisiren und zuvor ganz fehlten, wie diess ganz besonders vom Feldspath gilt, und diese Wechsel sind so zahlreich in den Vogesen, dass es in der That scheint, als könnten sich alle Gesteine in einander umbilden.

Eine andere Schwierigkeit beim Bezeichnen und Ordnen dieser ungeschichteten Massen liegt in dem Ungenügenden ihrer mineralogischen Kennzeichen, der zu grossen Kleinheit der Krystalle und der Individuen überhaupt. Denn die Mineralien, welche die Gesteine zusammensetzen, sind zwar fast immer krystallisirt, allein oft nur ganz unkenntlich; auch weichen sie gewöhnlich in der Form, dem Ansehen und der Gesammtheit

Digitized by Google

ihrer Eigenschaften von denen ab, woran man letztere studirt, und selten erscheinen die wichtigsten Bestandtheile der Gebirgsmassen in diesen letzteren so wie in dem Fall, wo sie in grösseren Massen rein ausgeschieden oder überhaupt für sich vorkommen. Selbst die Familie der Feldspathe, die in den Gesteinen so ausserordentlich weit verbreitet und für sich so wohl studirt ist, liefert den Beweis, dass es oft sehr schwer hält, die einzelnen Glieder wieder zu erkennen, sobald sie eben einen integrirenden Theil krystallinischer Gesteine ausmachen. Es sind die geringen mineralogischen Unterschiede, die Aehnlichkeit ihrer Krystallformen und ihrer chemischen Zusammensetzung, welche diese Schwierigkeiten hervorbringen.

Ich habe schon gesagt, dass meine Absicht ganz besonders dahin ging, die mineralogischen und chemischen Eigenschaften einer Reihe von Gesteinen festzustellen, welche gleichsam als Typen dienen und jederzeit leicht wieder aufgefunden werden könnten. Ist eine solche Arbeit aber überhaupt *möglich?* Diese Frage lässt sich leicht beantworten. Denn fast immer haben die Gesteine eine krystallinische Textur und sind folglich aus bestimmten und scharf getrennten Mineralien zusammengesetzt, und wenn diess auch dem Auge nicht deutlich sein sollte, so wird es doch mit Hülfe der Loupe oder des Mikroskops sich nachweisen lassen. Nur selten treffen wir, wie bei Laven und vulcanischen Gesteinen, auf homogene, glasige Massen mit oder ohne eingemengte Krystalle. Diese, einer verhältnissmässig neuen Zeit angehörenden Bildungen scheinen ziemlich rasch erkaltet zu sein, allein sie stehen gleichsam nur als Ausnahmen da, so dass man im Allgemeinen behaupten darf: alle ungeschichteten Gesteine haben eine krystallinische Structur.

Betrachten wir die Umstände, unter denen die schichtenförmig abgesetzten Massen sich gebildet haben müssen, so müssen wir zugeben, dass geschichtete Gesteine gleichen Alters dennoch einen abweichenden mineralogischen Charakter an sich tragen können, und eben so, dass der letztere bei solchen von verschiedenem Alter auch derselbe sein könne.

Bei den ungeschichteten Gebirgsarten muss aber eine derartige Gleichartigkeit des mineralogischen Charakters nothwendig vorhanden sein. Alle geologischen Hypothesen, welche einen früheren flüssigen Zustand der Masse annehmen lassen, bedingen jene

Digitized by Google

ohne weiteres, und noch kann man Aehnliches an den Laven der heutigen Vulcane wahrnehmen, welche, selbst wenn sie von sehr entlegenen Puncten herkommen, dennoch in mineralogischer Beziehung stets die grösste Aehnlichkeit zeigen. Wenn aber bei ihnen Unterschiede eintreten, je nach der Stellung des Kraters, der Gesteine, die den Vulcan bilden, und der inneren Hitze, so darf diess nicht befremden, denn hier ist die Quantität der flüssigen Masse wahrhaft unbedeutend im Verhältniss zu der, welche die Basis und Seiten des Vulcans bildet. Hier müssen merkliche Veränderungen der chemischen Zusammensetzung eintreten. Anders war es aber ohne Zweifel bei dem Hervordringen flüssiger Massen einer früheren Zeit, welche aus dem Innern an die Oberfläche traten und die Form derselben wesentlich zu ändern vermochten. Bei ihrer Mächtigkeit konnten selbst einzelne zufällig oder an den Grenzen mit aufgenommene Gesteine nur einen geringen Einfluss auf die mineralogische und chemische Zusammensetzung des Ganzen äussern. Herr v. Humboldt hat zuerst es ausgesprochen, dass, während die Fauna und Flora mit den Klimaten wechseln, die Granite, die Gneisse, die Porphyre, die Basalte, die Trachyte in allen Zonen der Erde dieselben bleiben.

Allerdings giebt es Umstände, welche den mineralogischen Charakter bei ungeschichteten Gesteinen gleichen Alters modificiren können: die Natur der Grenzgesteine, die Gegenwart oder Abwesenheit des Meeres an den Stellen, wo der Ausbruch der flüssigen Masse aus dem Innern stattfand, elektrische Ströme, Verwandtschaften, welche die Krystallisation bestimmten, die Tiefe, aus welcher das Hervordringen erfolgte, die Gegenwart gasförmiger oder fester Substanzen in der Masse und endlich alle Phänomene, welche sich auf den Metamorphismus beziehen lassen.

Wie auch die Umstände bei der Krystallisation der Gesteine gewesen sein mögen und welche Modification sie auch erlitten haben während oder nach ihrem Erkalten, so ist es doch unmöglich anzunehmen, dass dieselbe Masse z. B. unter Umständen zu Granit, unter anderen zu Basalt werden konnte, und auch die Verschiedenheit der Tiefe, des Druckes sind nicht im Stande, chemische Verschiedenheiten der Materie selbst hervorzurufen. Alle Veränderungen, welche die krystallinischen Gesteine erlitten haben, sind zufällige, locale, welche das Ganze

Digitized by Google

des Gesteins nicht umändern, und man darf sagen: Gesteine desselben Alters haben gleiche chemische und mineralogische Zusammensetzung, und umgekehrt: Gesteine von gleicher chemischer Zusammensetzung und aus den nämlichen, auf gleiche Art mit einander gruppirten Mineralien bestehend, sind von gleichem Alter.

Ueberblickt man die bisherige Classification der ungeschichteten Felsarten, so zeigt sich allerdings, dass ihr mineralogischer Charakter, als der wichtigste, im Allgemeinen als Grundlage gedient hat, dass aber doch bisweilen ziemlich untergeordnete Structurverhältnisse hinzugezogen wurden, so dass es mir jedenfalls scheint, man habe zu viel Wichtigkeit den äusseren physikalischen Charakteren beigelegt, ohne, so zu sagen, Rechenschaft zu geben von der chemischen Zusammensetzung.

Man darf sich nur der Namen erinnern, welche einige Gesteine erhalten haben. Das Wort ***Gneiss*** bezeichnet eine bandförmige Structur, die granitischen Felsmassen eigen ist; ***Porphyr*** bedeutet ursprünglich nichts als Roth, wurde anfangs gebraucht zur Bezeichnung des antiken rothen Porphyrs, später aber ganz allgemein von den Geognosten angewandt auf alle feldspathhaltigen Gesteine, welche Krystalle in einer Grundmasse umschliessen. Ein Gestein sei Gneiss oder Porphyr, heisst also nichts weiter, als dass es eine gewisse Structur habe, wobei indessen sein Alter, seine mineralogische und chemische Natur sehr verschieden sein können. Die ***Blattersteine, Mandelsteine*** und manche andere sind gleichfalls nur Bezeichnungen für gewisse gemeinsame äussere Eigenschaften und sie genügen durchaus nicht, diese Gesteine näher kennen zu lernen und zu unterscheiden.

Zuweilen hat man eine ganz untergeordnete Eigenschaft, Ansehen oder Form, bei der Nomenclatur benutzt; daher die Namen: ***Pechstein, Hornstein, Grünstein.*** Die Benennungen: ***Eurit, Trapp*** sind selbst gewissermaassen negative und man darf sie als ein Geständniss der Unkenntniss betrachten, in welcher man sich in Bezug auf die Natur dieser Gesteine befindet.

Die Nothwendigkeit aber, nicht blos einzelne Eigenschaften der Gebirgsmassen zu studiren, sondern das Ganze derselben in Betracht zu ziehen, d. h. ihre ***physikalischen, chemischen*** und ***geologischen*** Charaktere, diess bedarf wohl heut zu Tage keines

Digitized by Google

Beweises mehr. Die Wichtigkeit der *mineralogischen* Charaktere ist evident; man kann sie mit den paläontologischen der Flötzschichten vergleichen, mit dem Unterschiede jedoch, dass die Mineralien die ungeschichteten Massen unvergleichlich genauer bezeichnen, als die fossilen Ueberreste es in ihrem Gebiet vermögen; denn eben so mannigfaltig wie die Producte der organischen Reiche sind, eben so einfach sind die des Mineralreiches, und während die Zahl jener fast täglich wächst und man gleichsam nur nach dem Studium einer ganzen Fauna verschiedene Schichten vergleichen kann, bilden die Mineralien, welche eine Formation charakterisiren und sie von den übrigen scharf unterscheiden, eine sehr geringe Zahl.

Oft sind freilich die Mineralien mikroskopisch klein und verworren krystallisirt, und es hat überdiess, wie schon bemerkt wurde, die geringe Kenntniss, welche wir gegenwärtig über die Mineralien der Gesteine und insbesondere über die der feldspathartigen besitzen, dazu beigetragen, den mineralogischen Charakter unzureichend zu machen. Für vollkommen krystallisirte Mineralien würde eine auf die äusseren Kennzeichen gegründete Classification bis zu einem gewissen Puncte möglich sein. Diess versuchte Hauy zu thun, aber obwohl er dem *mineralogischen* Charakter eine grosse Wichtigkeit beilegte, sah er doch auch die Nothwendigkeit ein, den *chemischen* zu berücksichtigen. Für die Gesteine, deren Classification viel grössere Schwierigkeiten darbietet, ist es daher unerlässlich, beide gleichzeitig in Betracht zu ziehen. Bis jetzt indessen besitzen wir nur sehr wenige Analysen von Gebirgsarten und daher geringe Kenntnisse von ihrer chemischen Zusammensetzung, so dass eine natürliche Classification der Gesteine erst dann möglich sein wird, wenn man sich auf eine hinreichende Anzahl von Arbeiten der Mineralchemie in Gemeinschaft mit geognostischen Beobachtungen wird stützen können. Erst in der letzten Zeit hat man den Nutzen dieser Art gemeinsamer Forschung eingesehen und insbesondere hat Herr G. Rose die mineralogischen und chemischen Eigenschaften der von ihm auf seinen Reisen gesammelten Gesteine vollständig kennen gelehrt. Auch die Herren Berthier, C. Gmelin, Abich, Forchhammer, Wolf, Deville u. A. haben sich mit der chemischen Untersuchung der Gebirgsarten und insbesondere der basaltischen und vulcanischen beschäftigt,

Digitized by Google

aber dennoch besitzen wir immer nur noch eine verhältnissmässig kleine Zahl derartiger Analysen.

Es ist übrigens einleuchtend, dass man diese mineralogisch-chemischen Untersuchungen an Gesteinen anstellen müsse, die man selbst an Ort und Stelle gesehen hat, dass man die Masse in ihren Abänderungen verfolgen und ihre Lagerung untersuchen müsse.

Von diesen Betrachtungen geleitet, habe ich geglaubt, dass der südliche Theil der Vogesen besonders geeignet wäre, Interesse für derartige Studien einzuflössen, und ich will jetzt übersichtlich den Gang mittheilen, welchen ich bei meinen Untersuchungen eingeschlagen habe.

Ich habe mich nicht begnügt, diese Gesteine in einer bestimmten Ordnung zu studiren, z. B. nach ihrer Altersfolge, denn die Data, welche man hierüber für die Gesteine der Vogesen besitzt, sind ziemlich unbestimmt und der Verfolg dieser Arbeit wird hoffentlich dazu beitragen, Licht auf diese Frage zu werfen, indem dadurch Vergleichungen möglich werden mit Gesteinen, deren Alter durch ihre Lagerung in anderen Gegenden bekannt ist. Wenn man z. B. die Porphyre der Vogesen insbesondere betrachtet, so erkennt man leicht, dass es deren mehrere verschiedene Arten giebt, welche das Uebergangsterrain durchbrechen und erheben. Die einen können mithin gleichzeitiger, die anderen späterer Bildung sein; aber welches die Grenzen der Reihe von geschichteten Gesteinen sind, zwischen denen sie auftraten, diess ist ein Problem, dessen Lösung das Studium der Vogesen nicht immer liefern dürfte. Erst wenn zugleich die mineralogische Natur und die chemische Zusammensetzung dieser Porphyre genügend bekannt ist, wird es möglich sein, sie in anderen Gebirgen unter Verhältnissen, welche ihr Alter bestimmen, wiederzufinden.

Um ein Gestein zu studiren, habe ich von demselben eine Reihe von Bruchstücken gesammelt, entnommen von verschiedenen Puncten des Gebirges, und mich zunächst mit der Untersuchung der hervorstechendsten Typen beschäftigt, bei denen die Krystalle scharf gesondert und keine Uebergänge in die umgebenden Gesteine zu bemerken waren. Alsdann habe ich das Gestein in seinen verschiedenen Abartungen bis dahin, wo es eine körnige Textur annahm, studirt, wobei es sehr zweck-

Digitized by Google

mässig war, wie Herr Brogniart vorgeschlagen hat, die Bruchstücke zu glühen, indem dadurch die einzelnen Gemengtheile durch Verschiedenheit der Farbe hervortreten und dann oft leichter zu erkennen sind.

Wenn die Krystalle deutlich waren, habe ich die mechanische Trennung mit Hülfe von Loupe und Pincette ausgeführt. Wenn die Grundmasse für's Auge nicht erkennbar war, so wurde sie unter dem Mikroskope geprüft, um die Anzahl und wo möglich auch die Natur der Gemengtheile zu erkennen.

Nach dieser Trennung ward jede Mineralsubstanz für sich beschrieben und studirt nach ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften, indem ich ihre Dichtigkeit und ihre gewöhnlichsten Krystallformen in dem Gestein bestimmte, sie vor dem Löthrohr behandelte und endlich einer vollständigen chemischen Analyse unterwarf.

Die Zusammensetzung der einzelnen Mineralien wurde sodann verglichen mit der der Grundmasse des Gesteins oder der des letzteren im körnigen Zustande, um dadurch zu erfahren, welches die Natur und die Menge der sie bildenden Mineralien sein könnte. In einzelnen Fällen erlaubte die Vergleichung der Dichtigkeit des Gesteins mit der seiner Gemengtheile, zu demselben Resultat zu gelangen. Den Gesteinen der Vogesen habe ich einige aus anderen Gegenden angereiht, um den Resultaten meiner Untersuchungen ein allgemeineres Interesse zu geben.

Porphyr von Belfahy.

Dieses Gestein, welches die deutlichste Porphyrstructur besitzt, ist von den Herren Voltz, Thirria, Cordier und Brogniart als *Ophit,* von Herrn E. de Beaumont als *Metaphyr* bezeichnet worden und würde dem Augitporphyr der Herren L. von Buch und G. Rose angehören. Es bildet den grössten Theil des Berges, auf welchem das Dorf Belfahy erbaut ist; man findet es wieder bei Puix, Giromagny, Bitchviller, Horben und es erscheint in zahlreichen Abänderungen an mehreren Stellen der Vogesen. Da diese Varietäten durch das Verschwinden oder durch das Vorherrschen der Gemengtheile entstanden sind, zuweilen selbst nur durch die verschiedene Art ihres Nebeneinanderauftretens, so ist es nöthig, sich

Digitized by Google

zunächst mit dem Studium dieser Mineralien zu beschäftigen, und ich werde deshalb mit dem Feldspath beginnen, welcher ohne Frage der wichtigste Gemengtheil ist.

Feldspath. Die Krystalle des Feldspaths, welche dem Gestein seine Porphyrstructur geben, sind weiss oder grünlich-weiss. An dem Theil der Kuppe, auf welcher Belfahy liegt, erscheinen sie hellgrün; ihre Kanten sind scharf, und durch ihre Farbe setzen sie sich scharf gegen die Grundmasse ab. Ihre Länge beträgt im Allgemeinen 1 bis 2 Centimeter, ihre Breite einige Millimeter. Die Grundmasse des Gesteins variirt vom Hellgrünen bis in's Dunkelgrüne und Schwärzlich-Grüne; zuweilen zeigt sie einen violetten Ton und in einigen seltenen Fällen eine gleichförmige violette Färbung. Die Sonderung des Feldspaths und der Grundmasse ist nicht immer so scharf wie zu Belfahy und Puix, alsdann nimmt der Feldspath eine deutlichere grüne Färbung an, indem, wie das Mikroskop zeigt, die die Grundmasse färbende Substanz in die Feldspathkrystalle eindringt. Bei la Grève unweit Mielin z. B. haben die letzteren eine eben so dunkle Farbe wie die Grundmasse und lassen sich erst erkennen, wenn sie durch den Einfluss der Luft weisslich werden.

Zuweilen trifft man bei Belfahy, besonders aber an Geröllen im Bett des Rahin eine Abänderung an, deren Feldspath rosenroth oder fleischroth gefärbt ist. Er ist identisch mit dem übrigen, aber von geringerer Dichtigkeit und durch atmosphärische Einflüsse angegriffen, was besonders den Oxydationszustand des Eisens veränderte, wie man an Exemplaren oberhalb Belfahy sehen kann, deren Feldspath äusserlich röthlich, innen grünlich gefärbt ist. Durch weitere Verwitterung geht der Feldspath dieses Porphyrs, welcher Labrador ist, in einen weissen erdigen Kaolin über, wiewohl diese Umwandlung immer nur sehr gering ist und nicht die Grundmasse ergreift.

Das spec. Gew. des Feldspaths fand sich:

a) Milchweisse und schwach grünliche dichte Varietät	2,733.
b) Weisse, schwach grünliche und blättrige Varietät	2,706.
c) Grünlich-weisse, etwas angegriffene Varietät	2,634.
d) Angegriffene röthliche Varietät	2,670.

Das Mittel von a und b = 2,719 ist das spec. Gew. des Labradors.

Digitized by Google

Seine *Härte* ist etwas geringer als die des Adulars vom St. Gotthard und des Labradors von Grönland, d. h. geringer als 6. Die Krystalle liegen nach keiner bestimmten Richtung; die einzelnen selbst bestehen aus einer Anhäufung vieler Krystalle. Ihre Untersuchung zeigt, dass sie dem triklinoëdrischen System angehören. Sie zeigen eine Spaltungsrichtung nach der Fläche *o P* und eine andere ziemlich vollkommene nach $\infty \breve{P} \infty$; in der Richtung dieser letzteren sind die Krystalle verlängert, und parallel ihrer Kante mit *o P* bemerkt man eine feine Streifung, welche eine Zwillingsverwachsung wie beim Albite andeutet, so dass die Drehungsaxe eine Linie ist in der Ebene der Basis, senkrecht auf der kleinen Diagonale, während die Zwillingsfläche die Basis selbst ist. Messungen mit dem Anlegegoniometer gaben $o P : \infty \breve{P} \infty = 85^{0}\ 30'$, welches der Winkel des Labradors ist. In der Richtung von $\infty \breve{P} \infty$ beobachtet man nicht das Farbenspiel des Labradors. Selten findet man einfache Krystalle; gewöhnlich sieht man eine Anzahl Zwillingskrystalle in Gruppen vereinigt, welche entweder parallele oder nach allen Richtungen divergirende Bänder bilden. Uebrigens ist allen die durch die drei Richtungen *o P*, $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$ gegebene parallelepipedische Form eigen.

Vor dem Löthrohr schmilzt dieser Feldspath, obwohl ziemlich schwer, zu einem weissen durchscheinenden, etwas blasigen Glase, wobei die röthliche Varietät zuvor weiss und die grünliche etwas gelblich wird. Er ist leichter schmelzbar als der farbenspielende Labrador aus Finnland und Grönland.

Im Kolben giebt er Wasser.

In Borax löst er sich leicht auf zu einer vollkommen durchsichtigen Perle; die mittelst Phosphorsalz erhaltene ist gelb, so lange sie heiss ist, wird farblos beim Erkalten und enthält ein Kieselskelet. Mit Soda erfolgt keine vollständige Auflösung, aber auf Platinblech zeigt sich dabei eine schwache Manganreaction.

Dieser Feldspath wird als sehr feines Pulver schon in der Kälte von sehr concentrirter Chlorwasserstoffsäure angegriffen, wobei die Kieselsäure körnig zurückbleibt. Allein die Zersetzung ist niemals vollständig, wiewohl sie zur Unterscheidung des Labradors von den übrigen Feldspathen dienen kann.

Digitized by Google

Das Mittel von zwei Analysen, mit kohlensaurem Natron und mit Fluorwasserstoffsäure, war:

			Sauerstoff.
Kieselsäure	52,89		27,48
Thonerde	27,39	12,8	13,18
Eisenoxyd	1,24	0,38	
Manganoxydul	0,30	0,07	
Kalkerde	5,89	1,65	3,84
Natron	5,29	1,35	
Kali	4,58	0,77	
Wasser	2,28		
	99,86.		

In der Varietät *c* fanden sich 2,55 p. C., in *d* 2,42 p. C. Wasser. Dieser Wassergehalt ist um so grösser, je grüner und wachsglänzender das Mineral ist; er vermindert sich hingegen, oder wird Null, wenn die Farbe in's Graue zieht. Wie kann sich eine so merkliche Quantität Wasser in dem Gemengtheil eines Gesteins finden, welches man stets plutonischen Ursprungs geglaubt hat? Es ist übrigens kein hygroskopisches Wasser, denn der Feldspath war zuvor bei gelinder Wärme getrocknet worden und zog, wenn er nach dem Glühen in Wasser gebracht wurde, diess nicht wieder an. Da ich ferner mit möglichst reinen und deutlichen Krystallen gearbeitet habe, so darf man nicht annehmen, dass das Wasser von der Beimengung eines Hydrosilicats herrührt. Dass es chemisch gebunden sei, ergiebt sich daraus, dass, ohne dasselbe in Betracht zu ziehen, der Sauerstoff der Basen $\dot{R}$ zu gering ausfällt für die Formel des Labradors. Nimmt man aber Hrn. Scheerer's Hypothese der polymeren Isomorphie an, wonach 3 At. Wasser die Stelle von 1 At. $\dot{R}$ vertreten können, so tritt das Verhältniss von 1 : 3 : 6 für den Sauerstoff ein, d. h. der Feldspath des Porphyrs von Belfahy ist, auch der Analyse zufolge, *Labrador,* obwohl eine besondere Art desselben, die grösseres spec. Gew. besitzt, nicht mit Farben spielt, Wasser enthält und nur halb so viel Kalkerde als der gewöhnliche, dafür aber die entsprechende Menge Kali. Die Labradore verschiedenen Alters und geognostischer Stellung differiren mithin in physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Hr. E. de Beaumont hat diesen Feldspath bereits als Labrador erkannt, während Hr. Daubrée ihn für Oligoklas hielt, mit dem er nach dem ersten Anschein mehr äussere Aehnlichkeit hat.

Digitized by Google

Augit. Nächst dem Labrador ist Augit dasjenige Mineral, welches man am gewöhnlichsten in dem Porphyr von Belfahy antrifft. Selten sind Krystalle von einigen Millimetern Dimension, allein mit der Loupe kann man ihn in Gestalt kleiner Anhäufungen eines dunklen Grün erkennen, die dem Kokkolith gleichen; bald scheint er in der Grundmasse zu verfliessen, bald zeigt er kleine Kugeln, die sich davon sehr scharf absondern durch eine glatte Oberfläche und dem Gestein das Ansehen eines feinkörnigen Variolits geben.

Dieser Augit ist gewöhnlich sehr dunkelgrün, in's Schwarze ziehend.

Ich habe kleine Krystalle aus einer Abänderung mit hellgrüner Grundmasse ausgesondert, deren Feldspath dieselbe Färbung besitzt und welche von der alten Gallerie der Grube Sainte-Barbe bei la Planche-des-belles-Filles stammt, und habe ihr spec. Gew. = 3,273 gefunden. Die Krystalle des Augits stellen gewöhnlich auf dem Bruch des Gesteins Parallelogramme oder Rectangeln dar, welche beweisen, dass das Mineral in Formen krystallisirt ist, die durch die Prismen gleichwie durch die Pinakoïde begrenzt sind; öfters jedoch kann man zu beiden Seiten des Prisma's eine schieflaufende Kante bemerken, entstanden durch die Combination der primitiven Hemipyramide mit den angeführten Formen. Diess giebt im Bruch ein verlängertes Sechseck. An mehreren schwärzlichgrünen Krystallen und insbesondere an solchen, die von einem dunkleren Grün sind, habe ich die Form beobachtet, welche nach Hrn. Naumann's System durch ∞P, $\infty P \infty$, $(\infty P \infty) P$ ausgedrückt wird. Diess ist aber die gewöhnliche Form des Augits der Vulcane.

Ausser dem Augit trifft man in dem Porphyr von Belfahy noch einige Mineralien, jedoch viel seltener.

Schwefelkies. Von blassgelber Farbe, in sehr geringer Menge eingewachsen und oft nur durch die Loupe erkennbar. Ich habe einige kleine Krystalle von Würfelform beobachtet, deren Flächen mit Streifen bedeckt sind, welche bei je 2 anstossenden Flächen unter sich senkrecht stehen. Der Schwefelkies ist in der ganzen Masse des Porphyrs verbreitet, im Gegensatz zu den übrigen Mineralien, deren wir noch zu erwähnen haben, nämlich: Epidot, Quarz, Kalkspath und eines Minerals, welches einem eisenhaltigen Chlorit sich zu nähern scheint.

Digitized by Google

Zunächst bemerkt man, dass dieselben sich nur in denjenigen Theilen des Gesteins vorfinden, in welchen der Feldspath keine scharf ausgesonderten Krystalle bildet und deren Porphyrstructur minder ausgeprägt ist.

Der *Epidot* ist von einem schönen hellen Pistaciengrün; er erscheint strahlig und krystallisirt, meistens jedoch in mikroskopischen Krystallen. Ich habe deren beobachtet, welche die Form von verlängerten vierseitigen Prismen bilden, aus Flächen, parallel der senkrechten Diagonale, combinirt mit lateralen vierflächigen Zuspitzungen. Am Berge Menars, zwischen Planches-les-Mines und Auxelles-Haut, findet man einen schwärzlichgrünen Porphyr mit Blättchen von Labrador, der nur eine Abänderung des von Belfahy zu sein scheint und an der Grenze dieses und des Uebergangsgebirges auftritt, in welchem der Epidot mit Quarz Gänge bildet, in denen letzterer gewöhnlich die Mitte ausfüllt, während die Seiten des Quarzes den Bändern des Epidots parallel laufen. In einigen Partien verästeln sich diese kleinen Gänge in allen Richtungen so vielfach, dass das Gestein damit vollständig durchdrungen ist. Seine Grundmasse ist härter und fast von der pistaciengrünen Farbe des Epidots. Man bemerkt darin kleine schwärzlichgrüne Puncte, die das Ganze einem Blatterstein ähnlich machen. Ein Gestein derselben Art, welches aus weissem Quarz, umgeben von einem concentrischen Ringe von pistaciengrünem Epidot, der allmählig in die Grundmasse verschmilzt, zu bestehen scheint, findet sich westwärts von dem Thale, das von der Sägemühle St. Antoine nach Plain-des-Boeufs führt. Endlich hat Hr. Thirria mit dem Namen *euritischer Blatterstein (variolite euritique)* ein Gestein bezeichnet, welches man bei la Chapelotte unfern la Ferrière, auf dem Wege von Faucogney nach Coravillers, antrifft, dessen Masse mit Epidot imprägnirt ist, der dasselbe pistaciengrün färbt, und welches zugleich Kerne enthält, gewöhnlich aus Quarz und einer eigenthümlichen grünen Substanz gebildet, so dass das Ganze das Ansehen eines Blattersteins erhält.

Diese drei Gesteine sind einander ähnlich und man kann sie als eine Modification des in Rede stehenden Porphyrs betrachten, eine Ausartung, die an den Grenzen der Formation sich zeigt, denn am Menars sind sie dem Uebergangsgebirge

Digitized by Google

nahe und bei la Chapelotte haben sie sich an der Grenze vom Porphyr und dem granitischen Gesteine gebildet.

Der *Quarz* findet sich in mehr oder minder kugeligen Massen; er ist weiss, vollkommen durchscheinend und wasserfrei, indem er beim Glühen nichts am Gewichte verliert. Er tritt als Ausfüllung von Mandeln auf, welche oft zugleich Epidot enthalten.

Der *Kalkspath* ist weiss, nicht deutlich krystallisirt, was daher rührt, dass er die Blasenräume vollkommen ausfüllt. Er enthält keine Talkerde. Diese Kalkspathmandeln sind grösser als die von Quarz erfüllten, dabei nicht rund, sondern sehr unregelmässig, eckig gestaltet und oft mehrere Decimeter lang. Auch vom Kalkspath scheint dasselbe, wie vom Quarz und Epidot, zu gelten, nämlich dass er besonders reichlich in denjenigen Partien des Porphyrs sich einstellt, in denen die Feldspathkrystalle nicht scharf von der Grundmasse geschieden sind.

Der Kalkspath dieses Porphyrs wird von einer grünen, faserigen Substanz begleitet, welche schon Hr. Voltz fragweise als Pikrolith bezeichnet hat. Sie bekleidet die zelligen Höhlungen in der Masse des Porphyrs und besteht aus parallelen Fasern, die oft mit weissen Kalkspathkrystallen besetzt sind. Ihre Farbe ist mehr oder minder dunkelgrün. Das spec. Gew. ist etwa 2,89. Durch Oxydation bedeckt sich das Mineral bei seinem ansehnlichen Eisengehalt mit einem rostfarbigen Ueberzug. Die Härte ist sehr gering, zwischen 2 und 2,5, und es lässt sich leicht mit dem Nagel ritzen. Es giebt ein lichtgrünes, etwas in's Graue ziehendes Pulver, doch ist es schwer fein zu reiben, weil es dabei sich zusammenballt.

Beim Erhitzen giebt es Wasser und färbt sich dunkelgrün oder tombackbraun mit metallischem Schimmer. Vor dem Löthrohr schmilzt es, jedoch sehr schwer und nur an den Rändern, zu einer schwarzen, magnetischen Schlacke von der Härte des Feldspathes. In Borax und Phosphorsalz löst es sich auf; mit Soda schmilzt es unklar zusammen und giebt die Reaction des Mangans. Es wird vor und nach dem Glühen von Säuren sehr leicht zersetzt, wobei die Kieselsäure sich in etwas aufgequollener, jedoch nicht gallertartiger Form abscheidet.

Die zur Analyse verwendete Probe war aus den Höhlungen eines Porphyrs von la Grève bei Mielin entnommen; sie war

Digitized by Google

durch Auslesen möglichst von Quarz und Porphyrtheilchen befreit und dann, zur Entfernung des Kalkspaths, mit sehr schwacher Essigsäure behandelt worden.

Das Mittel von zwei Versuchen ist:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	31,07	16,13	
Thonerde	15,47	7,22	13,6
Eisenoxyd	17,54	5,38	
Eisenoxydul	4,07	10,95	
Talkerde	19,14	7,41	8,49
Kalkerde	0,46	0,13	
Wasser	11,55	10,27	
	99,30.		

Ich werde, diesem Resultat zufolge, die Substanz als *Eisenchlorit (chlorite ferrugineux)* bezeichnen. Sie findet sich mit den nämlichen Eigenschaften in dem antiken grünen Porphyr, in den Augitporphyren Tirols und des Urals und im Allgemeinen in allen Melaphyren, so wie man auch in den Höhlungen aller Porphyre und Trappgesteine grüne erdige Substanzen beobachtet, welche nur Abänderungen desselben Minerals zu sein scheinen *). Der Eisenchlorit findet sich nie der Masse des Gesteins beigemengt, sondern stets in eigenen Höhlungen, die er ganz oder theilweise ausfüllt. Er ist gleichsam ein eisenhaltiger Zeolith, hier die Stelle jener eisenfreien Hydrosilicate in basaltischen und in anderen porphyrartigen Gesteinen vertretend.

Grundmasse. Die Grundmasse des Porphyrs von Belfahy ist gewöhnlich von sehr dunkelgrüner Farbe, doch geht sie vom Schwarzen bis in's Hellgrüne und Graue, welches Letztere besonders in der Gegend von Giromagny der Fall ist. Das Pulver ist im Allgemeinen lichtgrau gefärbt. Ihre Structur ist eine krystallinische, doch sind die Krystalle zu klein, um durch das Auge unterschieden werden zu können.

Das spec. Gew. fand sich folgendermaassen:

a. Schwarze Masse mit violetter Nüance, von Belfahy = 2,803.
b. Dunkelgrüne, in's Schwärzliche fallend, von der Kuppe von Belfahy = 2,778.
c. Eben solche von dort = 2,771.
d. Hellgrüne von la Planche-des-Belles-Filles bei la Ste. Barbe = 2,767.

*) S. Delesse in den *Ann. des Mines* vom J. 1847.

Digitized by Google

Sie wirkt fast stets auf die Magnetnadel, um so stärker aber, je dunkler sie ist. Sie enthält, gleich dem Feldspath, den sie einschliesst, gebundenes Wasser, und zwar in nachstehender Menge:

1.	Dunkelgrüne Masse des analysirten Feldspaths	2,14 p. C.
2.	Eben solche bläulich-schwarze	2,28 „
3.	Porphyr mit schwärzlicher Grundmasse und grossen Feldspathkrystallen (Belfahy)	2,17 „
4.	Desgleichen mit violetter Masse und kleinen Feldspathkrystallen (Puix)	2,20 „
5.	Hellgrüner mit Augit (Planche-des-Belles-Filles)	2,40 „
6.	Dunkelgrüner mit grossen Feldspathkrystallen	2,42 „
7.	Pistaciengrüner blattersteinartiger (Laferrière)	2,60 „
8.	Dunkelgrüner, ohne isolirte Feldspathkrystalle (Puix)	3,59 „

Man sieht hieraus, dass der Wassergehalt des Labradors ziemlich gleich dem der Grundmasse ist.

Durch offenes Glühen nehmen alle diese Gesteine eine bräunlichgrüne, zuweilen röthliche Farbe an; die magnetischen bleiben es, und die es nicht waren, werden es hierdurch.

Vor dem Löthrohre schmilzt die Grundmasse fast eben so schwer als der Feldspath zu einer bouteillengrünen Perle. Mit Borax giebt sie ein von Eisen gefärbtes Glas, und Phosphorsalz löst sie *vollständig* auf, was nicht bei dem Feldspath der Fall ist. Behandelt man sie in der Kälte mit Chlorwasserstoffsäure, so erhält man eine von Eisen gelb gefärbte Flüssigkeit. Die concentrirte Säure löst innerhalb zwei Tagen in der Kälte 23 p. C. oder fast $\frac{1}{5}$ der schwarzen Grundmasse *(a)* auf. Erhitzt man das Ganze unter gleichen Verhältnissen, so ist der aufgelöste Theil etwas grösser und fast eben so gross wie bei den Labradorkrystallen, nämlich $\frac{1}{3}$.

Analysirt wurde:

1) Schwärzlichgrüne Grundmasse des Porphyrs von Belfahy mit grossen Feldspathkrystallen.

2) Ziemlich dunkelgrüne Grundmasse des Porphyrs von der Sägemühle bei Puix.

3) Röthliche Grundmasse des Porphyrs von Giromagny.

Digitized by Google

	I.		II.	III.
Kieselsäure	53,17		50,79	49,82
Thonerde	19,77	$\dot{Al}$, $\dot{Fe}$	27,25	29,74
Eisenoxydul	8,56			
Manganoxydul	0,51			
Kalkerde	3,87		8,02	7,31
Talkerde	4,96		10,44	10,93
Natron und Kali	7,02			
Wasser	2,14		3,50	2,20
	100,00		100,00	100,00.

In I ist die Talkerde, in II und III sind Talkerde und Alkali aus dem Verlust berechnet.

Die Resultate dieser Versuche lassen sich folgendermaassen ausdrücken: In dem wohlcharakterisirten Porphyr von Belfahy mit grossen Krystallen von Labrador ist die Menge der Kieselsäure in der Grundmasse gleich der des Labradors; bei den Porphyren, welche als Abarten jenes erscheinen, ist sie um einige Procente geringer. Ferner: in allen Varietäten der Grundmasse ist weniger Thonerde und Alkali, viel mehr Eisen, Mangan und Talkerde, bald mehr, bald weniger Wasser und Kalk als in dem Feldspath (Labrador) enthalten.

Der Porphyr von Belfahy schmilzt in einem Glasofen vollkommen und liefert ein dichtes Glas von muschligem Bruch und stark von Eisen gefärbt. Wenn man ihn auf diese Weise schmilzt, so wird er durch Chlorwasserstoffsäure vollständig zerlegbar, obwohl sich die Kieselsäure stets körnig abscheidet. Die Probe, welche geschmolzen wurde, gehörte zu Nro. I, wovon der Feldspath und die Grundmasse analysirt worden waren.

Ihr Glas gab:

			Sauerstoff.
Kieselsäure	53,45		27,77
Thonerde	22,26		10,59
Eisenoxydul	8,12	1,85	
Manganoxydul	0,96	0,21	
Kalkerde	3,68	1,04	6,31
Talkerde (Verl.)	3,65	1,40	
Natron	5,49	1,40	
Kali	2,39	0,41	
	100,00.		

Hiernach wäre die mittlere Zusammensetzung der Grundmasse fast die der Gesammtmasse dieses Porphyrs.

Was nun die Natur der Mineralien betrifft, welche die Grundmasse bilden, so habe ich unter dem Mikroskope bei 100maliger Vergrösserung erkannt, dass ihre Structur fast dieselbe

Digitized by Google

wie die des Porphyrs ist, nur dass die Gemengtheile äusserst fein sind, theilweise in einander verschmolzen, dass man aber trotzdem stets zwei krystallinische Substanzen unterscheiden kann, eine durchscheinende grünliche, welche die Hauptmasse bildet und die charakteristische Zwillingsform des Labradors zeigt, und eine dunkelgrüne, mit jener innig gemengt und dem Ganzen seine Färbung ertheilend.

Der beträchtliche Alkaligehalt, den man in der Grundmasse gleichwie in dem Glase des Porphyrs findet, beweist, dass beide, die ziemlich dieselbe Zusammensetzung haben, grossentheils aus Labrador-Feldspath bestehen; denn im Allgemeinen sind die grünen eisenreichen Silicate, welche möglicherweise im Porphyr enthalten sein können, frei von Alkali, wenn man einen von Hrn. C. Gmelin untersuchten Augit aus der Wetterau ausnimmt, und den Arfwedsonit, der eine Art Hornblende, 3 At. Eisen gegen 1 At. Natron enthaltend, zu sein scheint. Nehmen wir aber an, dass das Alkali dem Feldspath des Porphyrs angehöre, so wird die Menge des Feldspaths der Menge von jenem entsprechen, und man darf folglich annehmen, dass davon etwa 70 p. C. in der dunkelgrünen Grundmasse enthalten sind. Die Gesammtmasse des Porphyrs hingegen enthält, nach der Analyse der geschmolzenen Probe zu urtheilen, 75 p. C. Feldspath, und es ist nach den früheren Analysen und den mineralogischen Charakteren höchst wahrscheinlich, dass die hellgrünen Varietäten fast nichts Anderes als dichte Massen von Labrador sind, in welchen die Krystalle zwar nie fehlen, aber so durcheinander liegen, dass die Porphyrstructur verschwindet.

Man kann den Versuch machen, die Menge des Feldspaths im Gestein aus dem spec. Gew. seiner Gemengtheile zu berechnen, wie es Hr. von Buch für den Augitporphyr Tirols gethan hat. Unter der Voraussetzung, dass der Feldspath Adular und die schwärzlich-grünfärbende Substanz Augit sei, hat derselbe das Verhältniss beider Mineralien durch die Formel

$$D = \frac{MS + NF}{M + N}$$

ausgedrückt, wo D die Dichtigkeit des Gesteins, S die des Augits, F die des Feldspaths bezeichnet. M und N sind die Volumverhältnisse von Augit und Feldspath, welche in 1 Vol. des Gesteins enthalten sind, so dass $M + N = 1$ ist.

Digitized by Google

Man muss jedoch gestehen, dass die Anwendung dieser Formel auf einer wenig wahrscheinlichen Hypothese beruht, da sie voraussetzt, dass das Eisensilicat Augit sei, was es nicht zu sein braucht, wie wir sogleich sehen werden; allein wir können dessenungeachtet versuchen, davon bei dem Porphyr von Belfahy Gebrauch zu machen.

Nämlich, welches auch die Natur des grünen, die Grundmasse färbenden Silicats sei, so ist doch seine Dichtigkeit gleich der der Eisenoxydulsilicate im Allgemeinen, und man darf folglich annehmen, dass dieselbe etwa 3,0 sei. Der Feldspath ist Labrador, dessen spec. Gew. = 2,719 ist, und die schwärzeste Grundmasse wiegt 2,803. Daraus folgt, dass die dunkelsten Varietäten der letzteren wenigstens 2—2½ Mal mehr Feldspath enthalten, d. h. dem Gewichte nach mindestens 65—70 p. C., und diese Zahlen stimmen ziemlich gut mit denen, welche aus der chemischen Zusammensetzung abgeleitet wurden, wenn man erwägt, dass S = 3,0 ganz willkührlich ist. Uebrigens würde man sich zweckmässiger jener Formel zur Berechnung des spec. Gew. des Eisen- und Talkerdesilicats bedienen. Man findet dann, nach den früheren Analysen, dass dasselbe zwischen 3,897 und 3,028 liegt.

Wie bereits angeführt wurde, ist die Grundmasse magnetisch, eine Eigenschaft, die nicht allein dem Porphyr von Belfahy zukommt, sondern auch den Augitporphyren, von denen ich weiterhin reden werde, so wie allen, die ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, so dass man sie als eine allgemeine Eigenschaft aller Melaphyre betrachten kann.

In der Absicht, mich von der Natur des Minerals zu unterrichten, welches hier die Magnetnadel anzieht, habe ich einige Versuche an Mineralien gemacht, welche in diesen Gesteinen vorkommen können.

Hornblende scheint nur magnetisch zu sein, wenn sie sichtlich Eisenoxydoxydul enthält. Der Augit des Fassathals ist magnetisch; einige Augite von thätigen Vulcanen sind es mitunter ein wenig; eben so der Salit und der Kokkolith aus Norwegen; der schwarze Augit des Porphyrs von Belfahy wirkt gleichfalls. Hypersthen, Diallage, Bronzit sind es oft. Nach Hrn. Berthier sind die Kiesel-Aluminate des Eisens, körnige Erze

wie der Chamoisit, magnetisch, und dasselbe gilt für einige Granate, selbst wenn sie durchscheinend sind.

Daraus aber, dass die Grundmasse aller wohl charakterisirten Melaphyre fast eben so viel Kieselsäure enthält als die Feldspathkrystalle, die sie umgiebt, kann man leicht den Schluss ziehen, dass das Eisensilicat weder Granat noch Chamoisit ist, da diese viel weniger Kieselsäure enthalten. Auch darf man nicht annehmen, dass es Diallage oder Hypersthen sei, denn die Gesteine, in denen diese enthalten sind als wesentliche Bestandtheile, zeichnen sich durch ein eigenthümliches Ansehen aus. Ich werde weiter unten prüfen, ob es Augit oder Hornblende sein kann; sei es aber das eine oder das andere dieser beiden Mineralien, so scheint mir doch, man müsse annehmen, dass die Grundmasse eine sehr geringe Menge Magneteisen *) enthalte, dem sie ihre magnetischen Eigenschaften verdankt und von dem ich einige Blättchen unter der Loupe erkannt zu haben glaube, obwohl sich keine vollständige Gewissheit in dieser Hinsicht erlangen lässt. Indessen hat man Magneteisen in Gesteinen dieser Art beobachtet, so am Ural, wo die Augitporphyre sehr entwickelt sind und Hr. G. Rose an mehreren Stellen, wie zu Katschkanar und Blagodat, nachgewiesen hat, dass sie allmählig jenes aufnehmen.

Man darf daher wohl annehmen, dass dieses Mineral die Ursache der magnetischen Eigenschaft aller Melaphyre ist. Es bleibt nur noch übrig zu bestimmen, welches Mineral der Grundmasse ihre grüne Farbe giebt, aber die Lösung dieser Frage bietet grosse Schwierigkeiten.

Es war natürlich zu glauben, dass man durch die elementare Analyse dazu gelangen würde; denn nach Berechnung des Feldspaths, dessen Krystalle analysirt wurden, stellt der Rest ungefähr die Zusammensetzung des Silicats der Grundmasse dar; allein man muss erwägen, dass, wenn schon die Mineralien, welche isolirte Krystalle in Gesteinen bilden, nicht rein sind, diess in noch weit höherem Grade für die verworren krystallisirten und die Grundmasse bildenden gilt, in welcher sich der Ueberschuss aller Mineralsubstanzen concentrirt, der durch vorhergegangene Krystallisationen abgeschieden wurde. Ausserdem

*) Der Verf. setzt immer blos *fer oxidulé*. D. Uebers.

sind die Substanzen, welche den Feldspath und das Silicat der Grundmasse bilden, zum Theil dieselben, fast nur die Verhältnisse derselben sind verschieden; auch enthalten sie fast dieselbe Menge Kieselsäure; beide enthalten Eisen, obgleich der Feldspath nur wenig davon; Thonerde, Kalkerde, Wasser und selbst die Talkerde sind ebenfalls beiden angehörig, und wie ich schon bemerkte, ist es nicht unmöglich, dass das grüne Silicat etwas Alkali enthält. Es lässt sich daher die Menge des Feldspaths im Gestein nicht mit Genauigkeit berechnen. Gleichwohl kann man die früheren Analysen für die Lösung der Frage benutzen.

Hr. v. Buch hat als einen der vorzüglichsten Charaktere des Porphyrs, von dem hier die Rede ist, die Abwesenheit des Quarzes in seiner Masse hingestellt. Diess ist im Allgemeinen richtig, allein es giebt Ausnahmen, denn, abgesehen von den Quarz enthaltenden Mandeln unseres Porphyrs, von denen früher die Rede war, habe ich bemerkt, dass durch Calcination von Melaphyren mikroskopische Quarzadern zum Vorschein kommen (Spilit von Faucogney, Porphyr von la Grève etc.). Auch führt Hr. Naumann einen grünen Porphyr von Rodersdorf in Sachsen an, welcher sehr reich an Quarz ist.

Allein es ist vorzugsweise die chemische Analyse, welche gestattet, in den zum Melaphyr gehörigen Gesteinen die Gegenwart eines geringen Ueberschusses von Kieselsäure über die zur Bildung ihrer Bestandtheile theoretisch erforderliche Menge zu constatiren, denn indem ich die Feldspathkrystalle untersuchte, welche dem Gestein seine Porphyrstructur geben, habe ich fast stets etwas mehr Kieselsäure erhalten, als zur Zusammensetzung des Labradors gehört.

Hiernach wäre es nicht unmöglich, dass eine kleine Menge Kieselsäure in den Feldspathkrystallen oder in der Grundmasse gleichsam als Krystallisations-Kieselsäure eingeschlossen wäre. Diess könnten übrigens nur wenige Procente sein, und man darf wohl gleichzeitig annehmen, dass ihre Menge in jenen beiden gleich oder doch proportional sei. Diese Voraussetzungen haben sich, wie das Folgende zeigen wird, durch die Analyse bestätigt, denn bei dem Labrador vom Kap Holmen, welcher eine Ausnahme macht und einem an der Grenze der Melaphyre stehenden Gestein zugehört, beträgt der Kieselsäureüberschuss

Digitized by Google

über die theoretisch nöthige Menge 3,05 p. C. — Ich habe ferner bemerkt, dass mit Zunahme der Grundmasse an Kieselsäure auch die isolirten Labradorkrystalle einen grösseren Gehalt derselben zeigen und zwar fast in demselben Verhältniss. So enthält in dem Gestein vom Kap Holmen, dessen Labrador am reichsten an Kieselsäure ist, die Grundmasse 55,29 p. C., d. h. einige Procente mehr, als diejenige gut charakterisirter Melaphyre.

Wenn das Vorangehende feststeht, so kann man den Versuch machen, die Natur des grünen Silicats zu bestimmen, welches mit dem Labrador die Grundmasse der Melaphyre bildet.

Den Analysen zufolge haben die Affinitäten bei der Krystallisation Eisen und Talkerde vorzugsweise der Grundmasse zugetheilt, und um so mehr, je dunkler das Gestein ist. Ausserdem folgt aus dem Früheren, dass das grüne Silicat der Grundmasse nichts Anderes als Augit oder Hornblende sein kann.

Obwohl der Porphyr von Belfahy und die Mehrzahl der Melaphyre nur selten Augitkrystalle einschliessen, da sie zuweilen mit der Grundmasse unmerklich zu verschmelzen scheinen, würde es ziemlich natürlich sein, zu glauben, dass das grüne Silicat Augit sei. Allein aus den Analysen ergiebt sich, dass dasselbe viel Eisenoxyd, Thonerde, Talk- und Kalkerde enthält, obwohl darin weniger als in dem Feldspath enthalten sein könnte (sollte ?). Uebrigens sind in der schwärzlichgrünen Grundmasse des am besten charakterisirten Porphyrs von Belfahy, welcher seiner Farbe und seines Aussehens wegen beim ersten Anschein aus Feldspath und Augit zusammengesetzt erscheinen sollte, wenigstens 53 p. C. Kieselsäure enthalten. Nun enthalten nur die talkerdereichen Augite mehr als 54 p. C. Kieselsäure; der von Kudernatsch untersuchte aus dem Melaphyr Tirols enthält nur 50 p. C. und die aus Augit und Labrador bestehenden Dolerite zeigen im Allgemeinen nicht mehr als 51 p. C.

Die Hornblenden hingegen von denselben Basen könnten 53 p. C. Kieselsäure enthalten, so dass das grüne Silicat Hornblende sein dürfte, was sich überdiess gleichfalls aus einem sehr einfachen Versuch mir zu ergeben schien.

Ich habe die Abänderungen des Gesteins calcinirt, welche Augit enthalten, und bemerkt, dass, während der Augit eine dunklere Farbe annimmt, die Grundmasse dagegen im Allgemeinen

Digitized by Google

mehr hellbraun oder röthlich wird, wie es bei den Dioriten und den dioritische Hornblende enthaltenden Porphyren der Fall ist. Ferner sieht man alsdann, dass die Augitkrystalle so vollkommen wie möglich von dem Teige isolirt sind, von welchem sie sich sehr hübsch durch den Gegensatz der Farbe absondern. Hiernach muss man glauben, dass das grüne Silicat Hornblende sei.

Diess scheint im Einklang zu stehen mit einer Thatsache, die Krystalle von Uralit betreffend, und mit Erfahrungen der HHrn. Berthier und Mitscherlich. In dem Uralit würde der Augit des Inneren sich zuerst gebildet haben und dann erst die Hornblende in Folge langsamerer Abkühlung; eben so haben in dem Porphyr von Belfahy Feldspath und Augit nothwendig zuerst krystallisiren müssen, denn sie würden nicht haben krystallisiren können, wenn die Grundmasse schon fest gewesen wäre. Diese letztere hat also erst nachher ihre krystallinische Structur erhalten, und alsdann muss sich Hornblende gebildet haben. Ich muss indessen bemerken, dass nach Hrn. G. Rose das Umgekehrte stattgefunden haben und beim Uralit im Gegentheil die Hornblende eine Pseudomorphose des Augits sein würde. Uebrigens begreift man, dass diese Umwandlung in der Grundmasse des Porphyrs von Belfahy und anderer Melaphyre vor sich gehen konnte, ohne dass die isolirten und sichtbaren Augitkrystalle alterirt worden wären.

Wenn man annimmt, dass das grüne Silicat, welches dem Porphyr die Farbe giebt, Hornblende sei, so muss letztere in jedem Fall eine *besondere* Zusammensetzung haben und kann selbst verschieden sein von den bis jetzt bekannten, welche nur selten 53 p. C. Kieselsäure enthalten. Auch muss Wasser ihr angehören, denn manche Grundmassen enthalten mehr davon als der Feldspath, ferner Thonerde; und endlich ist zu bemerken, dass die Menge des Kalks darin kleiner sein dürfte als in dem Feldspath, während die untersuchten Hornblenden gewöhnlich reich an dieser Erde sind.

Wenn in unserem Porphyr die Grundmasse röthlich oder violett wird, wie bei den Varietäten von Giromagny, welche sehr hübsche Feldspath- und Augitkrystalle enthalten, so scheinen die Elemente, welche in die Zusammensetzung jener eingehen, sich nicht haben sondern zu können, und das grüne Silicat hat

Digitized by Google

sich nicht gebildet, obwohl das Gestein noch eine merkliche Menge Eisen enthält.

Spilit.

Auf dem Wege von Faucogney (Haute-Saône) nach Saphoz-le-Bas und Emoulière, zu Plain-des-Boeufs, am Teiche des Grillots, bei Saint-Bresson, zu Mondahin, la Chapelotte, Rimbach, Grendelbruch u. s. w. erscheint ein Gestein von grüner oder violetter, in's Schwärzliche ziehender Farbe, von vollkommen homogenem Ansehen, krystallinischer, körniger Textur, welches dem Porphyr von Belfahy nahe zu stehen scheint und auch von Hrn. Thirria *Spilit* genannt worden ist. Die deutschen Geognosten bezeichnen Gesteine dieser Art, welche die Porphyre fast immer begleiten, als *Mandelsteinporphyr*. Bei Faucogney sind die Höhlungen unregelmässig, werden aber sehr zahlreich und gross gegen les Mottes hin; gewöhnlich sind sie fast ganz erfüllt von kohlensaurem Kalk, den ein wenig eisenhaltiger Chlorit umgiebt. Das spec. Gew. des Gesteins ist = 2,906. Es ist magnetisch. Unter der Loupe bemerkt man grünliche Blättchen, die sich in allen Richtungen kreuzen und parallel ihrer Längenaxe sehr fein gestreift sind, was darauf hindeutet, dass es Zwillingskrystalle von Labrador sind. Der Spilit vom Fusse des Berges von Emoulière zeigt nach dem Calciniren eine Menge kleiner Quarzadern. Augitkrystalle konnte ich nicht bemerken. Vor dem Löthrohr verhält er sich wie die Grundmasse des Porphyrs von Belfahy.

Die Analyse dieses Gesteins gab:

			Sauerstoff.
Kieselsäure	54,42		28,27
Thonerde	20,60		9,63
Eisenoxydul	9,44	2,15	
Manganoxydul	0,93	0,21	
Kalkerde	3,64	1,02	6,18
Talkerde	3,87	1,50	
Natron	4,48	1,14	
Kali	0,94	0,16	
Wasser	1,97		
	100,29.		

Das Eisen ist zum Theil als Oxyd vorhanden.

Die Analyse zeigt, dass die Zusammensetzung des Spilits fast dieselbe wie die der Grundmasse des Porphyrs von Belfahy ist. Sie ist nur reicher an dem grünen Silicat oder an

Digitized by Google

Hornblende; sie enthält kaum 55 p. C. Labrador, und der Spilit bildet folglich einen zelligen Porphyr, der nur eine Abart des früheren darstellt.

Porphyrbreccie.

Auch der Porphyr von Belfahy ist von Breccien begleitet, welche sehr entwickelt sind. Ich habe sie in dem Thale von Planches-les-Mines, beim Dorfe Belfahy, bei Grands-Champs an der Strasse von Servance, nördlich von Puix u. s. w. beobachtet. Diese Breccien haben zuweilen lebhafte Farben. Sie bestehen meist aus Porphyrbruchstücken, zuweilen gemengt mit einem grauen, violetten oder grünen Petrosilex-Gesteine. Hie und da enthalten die Fragmente grosse Labradorkrystalle. Ich habe deren mehrere bemerkt, welche halb in einem Breccienfragment, halb in der Grundmasse steckten, woraus man schliessen muss, dass das Bindemittel in geschmolzenem Zustande das Ganze durchdrungen hat.

Bei der Bestimmung des Wassergehaltes fand ich:

1. Rothes Fragment einer Breccie von grüner Grundmasse, von Belfahy 1,302 p. C.
2. Breccie von violetter Masse, kleine dunkelgrüne Fragmente enthaltend, ebendaher 1,725 „

Antiker grüner Porphyr.

Seit der Expedition nach Morea sind durch die HHrn. Boblaye und Virlet die alten Steinbrüche in Laconien wieder aufgefunden, welche früher diesen Porphyr lieferten, der zum Theil die Ebenen des Helos und eine Hügelreihe zwischen Lebetsova und Marathonisi bildet. Seine Lagerungsverhältnisse und seine Charaktere überhaupt nähern ihn dem Porphyr von Belfahy in hohem Grade.

Feldspath. Die Krystalle von Feldspath sind minder scharf begrenzt und von sehr angenehmer grünlicher Farbe. Ihr spec. Gew. fand ich = 2,8835, mithin grösser als das irgend eines Feldspaths, wovon die Ursache wohl in seiner compacten, schwer spaltbaren Masse, seinem grossen Eisengehalt und chemisch gebundenen Wasser (? R.) liegt. Ihre Form ist die des Feldspaths von Belfahy. Vor dem Löthrohr schmilzt er zu einem weissen, schwachgrünlichen, blasigen Email.

Digitized by Google

Das Mittel von zwei Analysen ist:

			Sauerstoff.	
Kieselsäure	53,20		27,64	6
Thonerde	27,31	12,76	13,07	3
Eisenoxyd	1,03	0,31		
Kalkerde	8,02	2,25		
Talkerde	1,01	0,39	4,12	1
Natron	3,52	0,90		
Kali	3,40	0,58		
Wasser	2,51			
	100,00.			

Dieser Feldspath enthält mehr Kalkerde und Talkerde (und Wasser) und weniger Alkali als der von Belfahy, im Ganzen aber hat er dieselbe Mischung, d. h. er ist *Labrador*. Hr. v. Humboldt hat ihn im Kosmos als Oligoklas bezeichnet, wozu die Form der Krystalle wohl Anlass geben kann.

Augit. Er ist grünlichschwarz von Farbe, krystallisirt, und Hr. G. Rose hat schon sein Vorhandensein angeführt.

Schwefelkies findet sich eingesprengt, die sonstigen zufälligen Gemengtheile sind dieselben wie in dem Porphyr von Belfahy. Quarz und Epidot bilden in Gemeinschaft kleine Gänge, und der erstere kommt auch hie und da in unregelmässigen Massen ausgeschieden vor.

Die *Grundmasse* ist, wie gesagt, von schön grüner, bald heller, bald dunkler Farbe. Ihr spec. Gew. fand ich bei einer olivengrünen Varietät = 2,915, während Hr. G. Rose 2,923 erhielt. Vor dem Löthrohr verhält sie sich wie die Grundmasse des Porphyrs von Belfahy.

Der Wassergehalt ergab sich, wie folgt:

1. Porphyr von sehr dunkler Grundmasse mit sehr schön grünen Feldspathkrystallen 3,99 p. C.
2. Grundmasse, schön dunkelgrün, von einem alten Denkmal 3,87 „
3. Grundmasse, olivengrün 2,69 „
4. Porphyr, hellgrün, ohne isolirte Feldspathkrystalle, aber mit Augitkrystallen 2,69 „
5. Porphyr, hell olivengrün 2,56 „
6. Porphyr mit grüner, schwärzlich-violetter Grundmasse 1,80 „

Beim Brennen werden alle Varietäten hell röthlichbraun und die Feldspathkrystalle gelblich.

Digitized by Google

Nach dieser Uebersicht ist der Wassergehalt des Porphyrs im Allgemeinen grösser als der des Feldspaths; er ist grösser in der grünen als in den violetten Varietäten, und in jenen um so mehr, als die Farbe schöner und dunkler ist, oder je mehr von dem eisenhaltigen, die Grundmasse färbenden Silicate vorhanden ist.

Ich habe die Grundmasse zerlegt, deren spec. Gew. oben mitgetheilt wurde und welche die analysirten Feldspathkrystalle enthielt. Die Analyse geschah mit kohlensaurem Natron, so dass der Verlust für Talkerde und Alkali genommen ist.

Kieselsäure	53,55
Thonerde	19,43
Eisenoxydul	7,55
Manganoxydul	0,85
Kalkerde	8,02
Talkerde, Natron u. Kali	7,93
Wasser	2,67
	100,00.

Es ist hiernach der Kieselsäuregehalt der Grundmasse gleich der des Feldspaths, aber sie enthält weniger Thonerde, mehr Eisen, Mangan und Talkerde, fast eben so viel Kalk, weniger Alkali und im Allgemeinen mehr Wasser; mit andern Worten, von der Natur dieser Grundmasse lässt sich dasselbe sagen, was von der des Porphyrs von Belfahy angeführt wurde.

Porphyr aus Tirol.

Unter den Melaphyren Tirols habe ich keinen finden können, welcher identisch mit dem von Belfahy wäre, denn die Krystalle sind viel weniger scharf von der Grundmasse geschieden, oft fast eben so wie diese grau, grün oder schwärzlich gefärbt, und sie treten nur bei dem Verwittern des Gesteins hervor. Ueberhaupt sind sie klein.

Ich habe insbesondere eine Probe untersucht, die zwischen Botzen und Colmar gesammelt worden war. Die Grundmasse ist hellgrau, schwach grünlich; sie ist reichlich mit kleinen Labradorkrystallen erfüllt, die höchstens 0,01 Mm. lang und, obwohl scharf ausgebildet, doch fast eben so wie die Grundmasse gefärbt sind. Bei aller sonstigen Uebereinstimmung mit dem Labrador der Vogesen sind sie grau und blättrig.

Das Gestein ist magnetisch wie alle Melaphyre, und man

Digitized by Google

entdeckt darin hie und da kleine Octaëder von Magneteisen. Beim Glühen verliert es 1,11 p. C. am Gewicht.

Der Feldspath dieses Melaphyrs enthält:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	53,23		27,66
Thonerde	27,73	12,96	13,42
Eisenoxyd	1,50	0,46	
Kalkerde	8,28		
Talkerde	0,93		
Alkali (Verl.)	7,38		
Wasser	0,95		
	100,00.		

Er ist folglich *Labrador*, der weniger Alkali und Wasser als der von Belfahy enthält. Gleich dem aus dem antiken grünen Porphyr enthält er 1 At. Kalkerde weniger als der Labrador von der Küste America's und der neueren Vulcane.

Obwohl zwischen den Melaphyren Tirols und der Vogesen eine grosse Analogie herrscht, so sind jene im Allgemeinen doch blasiger und leichter, denn nach Hrn. v. Buch wiegen die schwärzesten Gesteine des Fassathals höchstens 2,75. Oft sind sie sehr reich an Augit, überhaupt erscheint ihre mineralogische Zusammensetzung complicirter, und ich habe Hypersthen und Glimmer in einigen Stücken bemerkt; ihr Wassergehalt ist kaum halb so gross wie bei dem Melaphyr der Vogesen, denn es gab:

1. Schwärzlichgrüner Porphyr mit Blättchen von Labrador und Augit, aus dem Bergstrom von Canzacoli im Fassathal 1,24 p. C.
2. Grünlichgrauer, mit Hypersthen, von Colmar 1,14 „
3. Eben solcher, von Predazzo 1,12 „
4. Eben solcher, von dessen Feldspath die Analyse 1,11 „
5. Dunkelgraugrüner, mit kleinen Krystallen von Labrador und Augit und einigen Glimmerblättchen, von Predazzo 0,89 „
6. Schwarzer, mit weissen, 0,01 Mm. langen Labradorkrystallen und Hypersthen, aus dem Val de Rif, bei Via nova supra la Pausa 0,73 „

Die zufälligen Gemengtheile der tiroler Melaphyre sind dieselben wie die des Porphyrs von Belfahy, ausserdem aber Zeolithe, wie Stilbit, Apophyllit, Prehnit u. s. w.

Digitized by Google

Porphyr aus Norwegen.

Unter den Porphyren Norwegens, welche nur zum Theil den Charakter des Melaphyrs besitzen, habe ich insbesondere den Porphyr von Tyfholms Udden, einer Landspitze beim Kap Holmen, unweit Christiania, untersucht. Er bildet einen Gang, der mit körnigem Kalkstein im Contact steht.

Die Grundmasse ist von rauchgrauer, in's Röthlichbraune ziehender Farbe; sie enthält grosse hellere, sehr glänzende Krystalle, die oft 0,04—0,05 Mm. lang sind. Das Studium dieser letzteren hat mir gezeigt, dass sie aus Labrador bestehen. Merkwürdig ist, dass sie nicht Zwillinge bilden, wie fast aller untersuchte Labrador der Porphyre. Auch ist ihre Form nicht die gewöhnliche, durch $o\,P$, $\infty \breve{P} \infty$, $\infty \bar{P} \infty$ gebildete, obwohl diese Richtungen leicht durch Spaltung sich erhalten lassen.

Ihre Form ist gleichsam ein verlängerter Keil, dessen Schnitte durch die Spaltungsflächen meistens langgezogene Parallelogramme sind; stets findet nach den Pinakoïden der Basen $o\,P$ die vollkommenste Spaltbarkeit statt; wie mir scheint, ist die Spaltungsfläche $\infty \breve{P} \infty$, welche schillernd sein sollte, nach der Diagonale des Parallelogramms gerichtet und beinahe senkrecht zu den Seiten *ad* und *cb*. Ein solches Parallelogramm *abcd* würde also aus den beiden Flächen *ad* und $cb = \infty \bar{P} \infty$ und aus zwei anderen *ab* und *cd*, auf jener beinahe senkrechten, entstehen. Ich habe den ebenen Winkel der Fläche $o\,P$, unter Zugrundelegung der von Hrn. v. Leonhard für den Labrador gegebenen Winkel, zu 124° 59′ bestimmt. Nach den Angaben des Hrn. G. Rose würde er kleiner ausfallen, jedoch nicht unter 120°. Indem ich ferner das Längenverhältniss der durch *ab* und *cd* abgeschnittenen grossen und kleinen Axendimensionen berechnete, fand ich, dass dasselbe selbst bei Annahme der Extreme fast $= 1 : 2$ ist, so dass ein Parallelogramm, wie *abcd*, aus

$$o\,P,\ \infty \bar{P}\,2,\ \infty \bar{P} \infty$$

bestehen würde. Man kann diese Form besonders in der braunen Varietät von Porphyr beobachten, welche Hr. v. Buch *Rhombenporphyr* genannt hat, obwohl dieser Ausdruck eigentlich nicht genau ist.

In dem Porphyr von Tyfholms Udden bemerkt man häufig eine complicirtere Form, deren Durchschnitt nach $o\,P$ ein Sechseck

Digitized by Google

$A\alpha C$ $C\alpha' C$, mit je 2 parallelen Seiten bildet; es hat mitunter eine sehr verzerrte Gestalt, indem die eine oder andere seiner Seiten grösser oder kleiner werden. Ich habe mich durch Messung der ebenen Winkel überzeugt, dass es das eben erwähnte Parallelogramm ist, durch αC und $\alpha' C$, modificirt; der Winkel α ist ungefähr 120°, C, 86—90°, die Linien αC und $\alpha' C$, sind folglich auch fast senkrecht gegen die grosse Diagonale, und in allen Fällen ist das Axenverhältniss etwa $= 1 : 2$, so dass die diesem Schnitt entsprechende Krystallgestalt aus

$$o\,P,\ \infty \breve{P}2,\ \infty \breve{P}2$$

bestehen würde.

In der Richtung der dritten Axe kann man analoge Modificationen wahrnehmen, welche den Krystallen die Form abgeplatteter Keile geben; aber ich habe nicht entscheiden können, ob sie demselben Gesetze folgen, denn es ist schwer, parallel dieser Axe eine Spaltung zu erhalten, welche eine annähernde Messung der Winkel erlaubt.

Vor dem Löthrohr schmilzt der Labrador von Tyfholms Udden leichter als die früher untersuchten, sonst aber verhält er sich gleich.

Das Mittel von mehreren Analysen ist:

			Sauerstoff.
Kieselsäure	55,70		28,94
Thonerde	25,23	11,79	12,31
Eisenoxyd	1,71	0,52	
Kalkerde	4,94	1,39	4,07
Talkerde	0,72	0,28	
Natron	7,04	1,80	
Kali	3,53	0,60	
Wasser	0,77		
	99,64.		

Dieser Labrador zeichnet sich durch seinen grossen Gehalt an Kieselsäure aus, wahrscheinlich in Folge einer Beimischung von freier Krystallisations-Kieselsäure. Ueberhaupt ist dieser Labrador nicht ganz rein, denn man bemerkt darin kleine Adern des braunen Silicats der Grundmasse, so wie schwarze Hornblende, was ihm eine graue Farbe giebt. Uebrigens ist er reich an Alkali und enthält gegen 1 At. Kali, 2 At. Natron und 2 At. Kalk.

Die *Grundmasse* dieses Porphyrs zeigt sich unter der Loupe vorzugsweise aus Labrador bestehend, dessen kleine Zwil-

Digitized by Google

lingskrystalle sich in allen Richtungen kreuzen; ferner bemerkt man darin ein schwärzliches, glänzendes, eisenhaltiges Silicat, welches die HHrn. Cordier, v. Buch und Keilhau für Hornblende halten; ausserdem feldspathartige, röthlichbraune Partien, die eine Art von verworren-krystallinischer Masse bilden und ebenfalls im Innern der Labradorkrystalle vorkommen. Endlich Magneteisen, zuweilen in octaëdrischen Krystallen.

Das spec. Gew. der Grundmasse ist = 2,771. Als Mittel von 2 Versuchen folgt für ihre Zusammensetzung:

		Sauerstoff.
Kieselsäure	55,29	28,73
Thonerde	18,78	8,77
Eisenoxydul	9,46	
Kalkerde	3,14	
Talkerde	3,48	
Natron u. Kali (Verl.)	8,68	
Wasser	1,17	
	100,00.	

Der Gehalt an Eisen ist fast der der früher untersuchten Grundmassen. Ihr Kieselsäuregehalt ist der des Labradors, und sie ist überhaupt wohl unter den labradorhaltigen eine der an Kieselsäure reichsten.

Unter den übrigen Porphyren Norwegens, welche Labrador enthalten, ist der braune oder röthlichbraune bemerkenswerth durch seinen grossen Reichthum an Labradorkrystallen, welche blässer als die Grundmasse sind. Seine Grundmasse ist nicht magnetisch. Er kommt bei Sundvolden am Tyrifjord, auch bei Holmestrand, Krogskoven, Tyfholms Udden u. s. w. vor.

Es giebt ferner einen Porphyr mit violetter oder fleischrother Grundmasse, dessen Feldspathkrystalle kleiner, minder gut ausgebildet und wachsgelb gefärbt sind. Sie zeigen die charakteristische Zwillingsform des Labradors und sind sehr dünn in der Richtung senkrecht auf $\infty \breve{P} \infty$. Man sieht also, dass der Bruch im Allgemeinen Parallelogramme und nach $o P$ sehr verlängerte gestreifte Nadeln bilden wird. Dieser letzteren Eigenschaft wegen ist er von Hrn. v. Buch *Nadelporphyr* genannt worden. Er bildet nur eine Varietät des vorigen. Zuweilen kommen darin ziemlich grosse Krystalle von dunkelgrünem Augit vor.

Endlich giebt es körnige Porphyre von grüner oder schwärzlicher Farbe (Keilhau's Augitporphyre), welche Labrador ent-

Digitized by Google

halten, der darin, wie gewöhnlich, in Zwillingsverwachsung erscheint und die zum Theil den Vogesengesteinen sehr ähnlich und dann wahre Melaphyre sind. Man findet sie unter anderen zu Baerum, auf der Insel Malmoen u. s. w., und sie sind nach Hrn. A. Brogniart jünger als die übrigen, in denen sie Gänge bilden.

Ich habe den Wassergehalt von einigen bestimmt und gefunden:

1. Labradorkrystalle, röthlichgelb 1,64 p. C.
2. Porphyr mit violetter Grundmasse, mit Labradorkrystallen und reich an Augit, von Holmestrand 1,72 „
3. Porphyr mit brauner Masse und nicht zwillingsartigen Labradorkrystallen (Rhombenporphyr), von Sundvolden 1,77 „
4. Porphyr mit violetter Masse und Blättchen von Labradorzwillingen, Augit enthaltend (Nadelporphyr), von Holmestrand 2,05 „

Durch das Brennen erlangen alle diese Porphyre eine bläs-sere, röthliche oder grauliche Farbe, und man vermag alsdann die einzelnen Gemengtheile besser zu unterscheiden. Ausserdem ist bei ihnen, im Gegensatz zu den früheren Melaphyren, der Wassergehalt grösser in der Grundmasse als in den Feldspathkrystallen. Schwefelkies, Epidot, Quarz, Kalkspath, eisenhaltiger Chlorit und Magneteisen sind bei ihnen zufällige Gemengtheile, gleichwie bei dem Porphyr der Vogesen.

Ural.

Der Augitporphyr, welcher am Ural so weit verbreitet ist, scheint, den genauen Beschreibungen des Hrn. G. Rose zufolge, mit dem von Belfahy in hohem Grade analog zu sein. Sein Feldspath ist gleichfalls Labrador; das spec. Gew. des Uralitporphyrs ist:

Von Miask	3,100.	Von Cavillieskj	3,030.
„ Mastowaja	2,993.	Vom Flusse Tscharysch	2,878.

Dieser ist mithin im Allgemeinen schwerer als der Porphyr von Belfahy. Die Nebenbestandtheile sind auch hier dieselben.

Aegypten.

Die von Lefebvre in Aegypten gesammelten Melaphyre bieten

Digitized by Google

viel Interesse dar. Sie stammen von der Gegend zwischen Kene und Kosseir und aus den Bergen El Guettar und Doukane, und in ihnen wiederholen sich alle Varietäten der Vogesen. Labrador ist häufig, die Grundmasse grün oder violett. Einige Abänderungen sind körnig, andere zellig. Auch in dem Thale Pharan, zwei Tagereisen nördlich von Tor, hat de Rozières aus dem antiken grünen Porphyr sehr ähnliches Gestein gefunden, so dass auch in Arabien das Vorkommen des Melaphyrs ausser Zweifel ist.

Die Prüfung zahlreicher Sammlungen hat mich überzeugt, dass es noch viele, dem Porphyr von Belfahy ähnliche Gesteine giebt. Nur ist in ihnen der Labrador nicht immer scharf geschieden und in grossen Krystallen vorhanden. Es sind diess Gesteine aus der Gegend von Edinburg, Dublin, Tabago, Hirschberg in Kurhessen, Roagas in Corsica, Thüringen, Elbingerode und Ilfeld am Harz, dem Nahethal bei Kirn und Wadern, so wie mehreren Puncten der Pfalz und Rheinbaierns, Belting bei Saarbrücken, Gottesberg in Schlesien, Boston in den Vereinigten Staaten, endlich in Sachsen, wo die HHrn. Naumann und Cotta einen körnigen, grauschwarzen Melaphyr beschrieben, der einen Gang in dem Granit von Niederspaar bei Meissen bildet.

Ich beabsichtige nicht, die Resultate der Beobachtungen in dem ersten Theile dieser Abhandlung über die mineralogische und chemische Constitution verschiedener Melaphyre für jetzt zu verallgemeinern; aber ehe ich weiter gehe, muss ich doch bemerken, dass einige der gefundenen Thatsachen Wichtigkeit erlangen wegen der Beziehungen, welche sie festzustellen erlauben zwischen den Melaphyren und den Basalten.

In der That ist die Grundlage beider Gesteine dieselbe; es ist der Labrador; ausserdem enthalten sie beide Augit und Magneteisen, so wie ferner Wasser. Es ist wahrscheinlich, dass der basaltische Labrador selbst chemisch gebundenes Wasser enthält, gleichwie der der Melaphyre. Was die Zeolithe betrifft, so scheint es, dass sie nicht einen Theil der Grundmasse bilden, sondern nur in Drusenräumen des Gesteins vorkommen.

(Die Fortsetzung hat der Verf. versprochen.)

Digitized by Google

LVIII.

Ueber die Analyse der Sauerstoffverbindungen des Schwefels.

Von

J. Fordos und *Gélis*.

(*Annal. de Chimie et de Phys. XXII, 60.*)

Die Bestimmung des Sauerstoffs in den niederen Säuren des Schwefels ist ziemlich schwierig auszuführen.

Das bisher angewendete Verfahren ist eine Modification der Methode von Dulong, behufs der Analyse der Phosphorsäuren; wenn sie in geschickten Händen gute Resultate gab, so konnte sie doch weniger geübte Chemiker auf Irrwege leiten.

Dieses Verfahren ist ausserdem kein schnelles zu nennen; es verlangt zu guten Resultaten viel Aufmerksamkeit, und die Länge der Operationen gestattet nicht, dasselbe bei Untersuchungen, wie wir sie mit dem Schwefel anstellten, anzuwenden; bei letzterem war es nothwendig, um genügende Resultate zu erlangen, in einigen Stunden mehrere Analysen von Körpern zu machen, deren Zusammensetzung sich bis zum folgenden Tage schon ändert.

Diese Gründe bewogen uns, neue Methoden zu erfinden oder die bekannten dergestalt zu verändern, dass sie schneller und genauer ausgeführt werden können.

Das ältere Verfahren, welches Langlois bei seiner Arbeit über die geschwefelte Unterschwefelsäure anwendete und später, 1842, auch von uns und dann von Plessy angewendet wurde, erfordert ziemlich langwierige Operationen, die Irrthümer veranlassen können. Man muss nämlich:

1) Chlorgas bis zum Entweichen in Wasser leiten, das ein bekanntes Gewicht des zu analysirenden Salzes aufgelöst enthält;

2) das überschüssige Chlor entfernen, indem man die Flüssigkeit mit reinem metallischen Quecksilber in Berührung bringt;

Digitized by Google

3) durch salpetersaures Silberoxyd fällen, den Niederschlag sammeln, auswaschen, trocknen und das gefällte Chlorsilber wägen.

Das Gewicht des Chlorsilbers, mit dem Gewicht der angewendeten Substanz verglichen, giebt die Anzahl der Sauerstoffäquivalente, zu denen gerechnet, die schon vorher die Säure enthielt.

Bei solchen Schwierigkeiten lag es auf der Hand, an die titrirten Flüssigkeiten zu denken, deren Anwendung in der letzteren Zeit in der chemischen Analyse immer mehr verbreitet worden ist.

Die Arbeit von Margueritte über die Bestimmung des Eisens brachte uns auf den Gedanken, uns einer Auflösung von übermangansaurem Kali zu bedienen. Das übermangansaure Kali ist aber ohne Einwirkung auf mehrere Säuren des Schwefels, und wenn Reaction stattfindet, so ist dieselbe complicirt und erfordert ein tiefes Studium. Das übermangansaure Salz ist nicht, wenigstens nicht gänzlich, zu Oxydul reducirt worden, denn es bildet sich stets ein schwärzlicher Absatz, den verdünnte Chlorwasserstoffsäure im Ueberschusse nicht aufzulösen vermag.

Wir mussten also dieses Verfahren aufgeben.

Ferner versuchten wir das Goldchlorid. Dieser Körper wird fast durch alle niederen Verbindungen des Schwefels zu Metall reducirt; es ist leicht einzusehen, dass, wenn man eine bekannte Quantität dieser Körper mit überschüssigem Goldchlorid behandelt, man ein Gewicht Metall erhalten muss, das, mit dem der neugebildeten Schwefelsäure verglichen, die Zusammensetzung der gesuchten Säure giebt.

Die Operation ist langwierig, und es ist ziemlich schwer, die ganze Menge des reducirten Goldes zu sammeln, da ein Theil desselben an den Wänden der Gefässe anhaftet und nicht losgebracht werden kann.

Da wir auch diese Methode aufgeben mussten, dachten wir an die unterchlorigsauren Salze und fanden bald, dass dieselben ihren Zweck besser erfüllen als jedes andere Reagens.

Wir wendeten deshalb Chlor an, eben so wie Dulong und Langlois; anstatt des freien Chlors nehmen wir dasselbe

Digitized by Google

in seinem Zustande als unterchlorige Säure und in titrirten Lösungen.

Die Operation, so wie wir sie ausführen, hat eine ungemeine Aehnlichkeit mit einem chlorometrischen Versuche, nur besteht der Unterschied, dass das Resultat direct erhalten wird. Wir ersetzen die Normallösung der arsenigen Säure durch eine Auflösung eines bekannten Gewichtes des Körpers, dessen Zusammensetzung wir kennen lernen wollen, und giessen in diese Lösung, mit Hülfe einer alkalimetrischen Bürette, eine Auflösung von unterchlorigsaurem Alkali, deren Gehalt vorher bestimmt wurde.

Wir überzeugten uns, dass zum Gelingen des Versuches zwei Dinge unumgänglich nothwendig sind, nämlich:

1) Dass alle niederen Säuren des Schwefels, mit Ausnahme einer einzigen, augenblicklich von den unterchlorigsauren Salzen angegriffen werden;

2) dass es nicht erforderlich ist, einen Ueberschuss des Reagens anzuwenden, um vollständig zu oxydiren.

Die Unterschwefelsäure von Gay-Lussac und Welter ist die einzige Schwefelsäure, welche die unterchlorigsauren Salze in der Kälte nicht angreift; freies Chlor verhält sich eben so; diese Ausnahme, die sich voraussehen liess, thut der Genauigkeit, hinsichtlich der anderen Säuren, durchaus keinen Eintrag.

Diese Genauigkeit wurde durch vergleichende und vielfältige Versuche dargethan, wobei wir uns einer unterchlorigsauren Lösung, welche mittelst einer Normallösung von arseniger Säure titrirt worden war, bedienten und Producte von bekannter Zusammensetzung analysirten.

Zu den Versuchen, deren Resultate wir hier anführen, bedienten wir uns einer Flüssigkeit, die ein gleiches Volumen Chlor enthielt.

1) 0,1 Grm. unterschwefligsaures Natron $S_2 O_2 Na O, 5 H O$ absorbirte 0,114 Chlor, was 4 Aequivalenten gleich kommt.
2) 0,1 Grm. Kalisalz der Säure von Langlois $S_3 O_5, K O$ absorbirte 0,1046 Chlor, entsprechend 4 Aequivalenten.
3) 0,1 Grm. zweifach-geschwefelter unterschwefelsaurer Baryt

Digitized by Google

$S_4 O_5$, Ba O, 2 H O absorbirte 0,1246 Chlor, entsprechend 7 Aequivalenten.

Diese Resultate stimmen genau mit den berechneten Zahlen überein.

Die Anzahl der absorbirten Chloräquivalente entspricht der Anzahl Sauerstoffäquivalente, die zu den niederen Säuren des Schwefels treten mussten, um Schwefelsäure zu bilden.

Auf dieselbe Weise untersuchten wir andere, noch unbekannte Schwefelverbindungen, vergleichungsweise mit dem älteren Verfahren; die erhaltenen Resultate werden in einer anderen Abhandlung ihren Platz finden.

Gewöhnlich wendeten wir 0,1 Grm. der Substanz, in 100 Grm. destillirten Wassers gelöst, an. Die Flüssigkeit wurde leicht angesäuert, bevor die titrirte Lösung des unterchlorigsauren Salzes zugesetzt wurde. Das Ende der Operation ist leicht durch den eigenthümlichen Geruch zu erkennen, der zu bemerken ist, wenn die unterchlorige Säure nicht mehr absorbirt wird. Wir geben diesem Charakter den Vorzug, obgleich diejenigen, welchen derselbe nicht genügend erschienen, sich des Indigo's, wie bei den chlorometrischen Versuchen, bedienen könnten.

Wären die Flüssigkeiten nicht sauer, so könnte der Indigo anstatt des Schwefelsalzes angegriffen werden; die Einwirkung des unterchlorigsauren Salzes geht übrigens schlecht vor sich, wenn zu den Flüssigkeiten nicht vorher Säure gesetzt wurde.

Wir haben gefunden, dass diese Ansäuerung in keiner Beziehung den Gang der Operation verändert, selbst wenn man ein schwefligsaures oder unterschwefligsaures Salz bestimmt, vorausgesetzt jedoch, dass das Salz in der angegebenen Menge Wasser aufgelöst wurde.

Das Wasser hält die schweflige und unterschweflige Säure zurück; wenn man schnell operirt, findet kein Schwefelabsatz statt. Gut ist es, zu den neutralen Flüssigkeiten einen Theil Chlor zu setzen und sie dann erst anzusäuern.

Zur Darstellung unserer Probeflüssigkeit sättigen wir eine verdünnte Kali- oder Natronlösung mit Chlor, verdünnen sie dergestalt mit destillirtem Wasser, dass ein Gramm des unterschwefligsauren Natrons, um in schwefelsaures Salz überzugehen, ungefähr 25 Cubikcentimeter oder 50 Abtheilungen der alkalimetrischen Bürette von der Flüssigkeit braucht.

Digitized by Google

Wir bedienten uns öfters des unterchlorigsauren Natrons, das durch doppelte Zersetzung dargestellt worden war, und häufig auch einer Lösung von Chlorkalk.

Die unterchlorigsaure Auflösung verändert sich nicht zu schnell, wenn man die Vorsicht braucht, sie in einem gut verschlossenen Gefässe aufzubewahren; es ist jedoch nothwendig, sie vor jedesmaligem Gebrauche von Neuem zu titriren. Unterschwefligsaures Natron eignet sich dazu vorzugsweise. Die Anzahl der Abtheilungen, die nothwendig sind, um 0,1 Grm. dieses Salzes zu oxydiren, entspricht 0,114 Chlor.

Das unterschwefligsaure Natron ist sehr löslich und an der Luft unveränderlich; es findet sich heutzutage im Handel gut krystallisirt und chemisch rein. Der Versuch damit ist leicht und in einigen Secunden auszuführen.

Wenn man der Schwierigkeiten bei der Darstellung einer Auflösung der arsenigen Säure zu den chlorometrischen Versuchen und der Unfälle, die die Gegenwart dieses Giftes in den Werkstätten hervorrufen kann, gedenkt, so kommt man zu der Ueberzeugung, dass die Gewerbtreibenden an seiner Stelle vortheilhaft das unterschwefligsaure Natron anwenden werden, das auf den thierischen Organismus ohne alle Wirkung ist.

Das von uns vorgeschlagene analytische Verfahren für die Schwefelsäuren kann wahrscheinlich auch in vielen anderen Fällen, wie zur Bestimmung der niederen Säuren des Phosphors, des Arseniks, des Antimons u. s. w. angewendet werden.

Wir halten es für nützlich, die Anwendung der unterchlorigsauren Salze für die Bestimmung der Gesammtmenge des Schwefels in einem Gemenge von Schwefelsäuren und selbst für die Schwefelbestimmung isolirter Säuren zu empfehlen. Alle Chemiker, die sich mit Untersuchung derartiger Salze befassten, wissen, wie schwierig eine solche Bestimmung auszuführen ist, besonders wenn man mit Auflösungen operirt.

Chlor oxydirt den Schwefel der einfach- und zweifach-geschwefelten Unterschwefelsäure sehr gut; bringt man dasselbe aber in eine Auflösung eines unterschwefligsauren Salzes, so veranlasst es stets einen Absatz von sehr fein zertheiltem Schwefel, der nicht wohl gesammelt werden kann.

Salpetersäure kann in diesem Falle nicht als Oxydationsmittel angewendet werden. Es bildet sich ein reichlicher Absatz

Digitized by Google

von Schwefel, und wenn die Flüssigkeiten verdünnt sind oder ein unterschwefligsaures Salz enthalten, geht die Oxydation schlecht von Statten.

Man muss alsdann die Flüssigkeiten mit Kali abdampfen, um einen Verlust an Schwefel, durch die Zersetzung eines unterschwefelsauren, einfach- und zweifach-geschwefelten unterschwefelsauren Salzes verursacht, zu vermeiden, und den Rückstand mit rauchender Salpetersäure behandeln; es ist jedoch selten, dass aller Schwefel unmittelbar in Schwefelsäure übergeführt wird. Die vollständige Oxydation des Schwefels geht nur schwierig und durch fortgesetztes Sieden mit der Säure vor sich. Der freigewordene Schwefel kann gesammelt werden; es bedarf jedoch der grössten Vorsicht, um genau sein Gewicht zu bestimmen.

Allerdings könnte man zu einer vollständigen Oxydation des Schwefels gelangen, indem man den Rückstand vom Abdampfen in einem Tiegel mit salpetersaurem Kali glühte; nach diesem Verfahren kann aber leicht Verlust entstehen und fast immer wird der Schwefel zu gering bestimmt; es ist auch keineswegs so einfach, als das von uns angewendete Verfahren.

Wenn das Salz oder das Gemenge der Salze, in welchem der Schwefel bestimmt werden soll, fest ist, so löst man es in dem Tausendfachen Wasser, säuert die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure an, behandelt dieselbe durch überschüssiges unterchlorigsaures Kali oder Natron und fällt wie gewöhnlich die Schwefelsäure durch Chlorbaryum.

Hat man den Schwefel in einer Auflösung zu bestimmen, so verdünnt man dieselbe mit destillirtem Wasser, um ungefähr denselben Concentrationsgrad, wie im Vorhergehenden, zu erhalten, und verfährt übrigens ganz auf dieselbe Weise.

Bald werden wir zahlreiche Beispiele von der Anwendung dieses analytischen Verfahrens anführen.

Digitized by Google

LIX.
Ueber die Pentathionsäure von Wackenroder.

Von

G. A. Lenoir.

Der Verfasser hat (Annal. der Chemie und Phys. LXII, S. 253) die von Wackenroder beschriebene neue Säure des Schwefels näher studirt und bestätigte durch vergleichende Versuche die Angaben Wackenroder's. Er theilt folgendes Neue mit: Eine gesättigte Lösung von schwefliger Säure mit Schwefelwasserstoff bis zum Vorwalten des letzteren versetzt, kann bei 50—60° bis zu 1,3 spec. Gew. ohne Zersetzung eingedampft werden, wobei sich der Schwefel absetzt und leicht abfiltrirt werden kann. Die Flüssigkeit ist stark sauer, von gelblicher Farbe und knoblauchartigem Geruche, der beim Sättigen mit kohlensauren Salzen deutlicher hervortritt. Wenn der abgeschiedene Schwefel längere Zeit unter der Flüssigkeit stand, so enthält er ausgebildete Krystalle mit rhombischer Basis. Die Säure von 1,3 spec. Gewicht wurde selbst bei — 20° nicht fest; über 80° erhitzt, zerfällt sie in schweflige Säure, Schwefelsäure und Schwefel, welcher Tröpfchen bildet, die nach dem Erkalten krystallinisch werden. Um die Salze dieser Säure darzustellen, sättigt man dieselbe mit kohlensaurem Baryt, das Salz kann aber selbst über Schwefelsäure oder im luftleeren Raume nicht unzersetzt getrocknet werden. Die frisch bereitete Lösung des Salzes wird mit starkem Alkohol gefällt, wobei sich das Salz in wasserhellen Prismen absetzt. Die Krystalle sind quadratische Säulen mit abgestumpften Kanten. Dieses Salz löst sich leicht in Wasser und lässt sich durch Alkohol aus der Lösung niederschlagen. Die Lösung entwickelt beim Erwärmen schweflige Säure, unter Abscheidung von Schwefel und einem nicht weiter untersuchten schwefelsauren Salze. Das Salz zerfällt beim Erhitzen in schweflige Säure, Wasser und Schwefel und hinterlässt schwefelsauren Baryt; es riecht dabei nach einer Aethylschwefel-

Digitized by Google

verbindung. Die Verbrennung ergab einige Procente Alkohol, der augenscheinlich nicht zur Verbindung gehörte und übrigens stets variirte. Die Analyse ergab nach Abzug des Alkohols:

Ba O	35,64
S_5	37,32
O_5	18,65
2 H O	8,39
	100,00

nach der Formel:

$$Ba\,O + S_5\,O_5 + 2\,H\,O.$$

Diese Zahlen stimmen mit den von Wackenroder gefundenen überein. Der Verf. schlägt für diese Säure den Namen *pentathionige Säure* vor, da es schon eine Pentathionsäure mit 6 At. Sauerstoff giebt.

LX.

Neue Abhandlung über die Schwefelsäuren.

Von

Fordos und ***Gélis.***

(Annales de Chimie et de Phys. XXII, 66.)

Erster Theil.

Zahlreiche Untersuchungen haben seit einigen Jahren die Geschichte des Schwefels mit einer Menge wichtiger Thatsachen bereichert; die Anzahl der Verbindungen dieses Metalloïds mit Sauerstoff, die auf vier beschränkt zu sein schienen, wuchs in der letzteren Zeit auf eine durchaus unerwartete Weise.

Die Säuren des Schwefels sind in mehr als einer Beziehung merkwürdig; ihre Zusammensetzung entfernt sich von den gewöhnlichen Gesetzen der anorganischen Chemie, und indem sie sich den organischen Verbindungen nähert, scheinen diese Säuren den Uebergang zwischen diesen wohlunterschiedenen Theilen der Chemie zu machen.

Digitized by Google

Man kennt jetzt zwei verschiedene Reihen derselben; in der einen bleibt die Menge des Schwefels unverändert und die Menge des Sauerstoffs nimmt zu, in der anderen findet das Gegentheil statt, die Zahl der Sauerstoffäquivalente ist 5, während der Schwefel wie die Zahlen 2, 3 und 4 variirt.

Die unterschweflige Säure blieb bis jetzt ausserhalb dieser beiden Reihen.

Unabhängig von den sechs allgemein angenommenen Säuren giebt es noch andere, die erst sorgfältig geprüft werden müssen, ehe sie ihren Platz in der Wissenschaft einnehmen; unter dieselben rechnen wir die Säuren von Plessy, die derselbe in den Producten der Einwirkung der Chlorverbindungen des Schwefels auf die wässrige schweflige Säure entdeckt zu haben glaubte.

Die Resultate seiner Untersuchungen legte dieser Chemiker in zwei verschiedenen Abhandlungen nieder *).

In der ersten Abhandlung veröffentlicht Plessy die Entdeckung von zwei neuen Schwefelsäuren, von denen die eine einbasisch ist und die Formel:

$$S_5 O_6,$$

die andere, die zweibasische, die Formel:

$$S_8 O_{10}$$

hat.

In der zweiten Abhandlung bestätigt er die Entdeckung ersterer Säuren und giebt zu, dass die zweite identisch mit einer von uns im Jahre 1842 untersuchten Verbindung (dem zweifachgeschwefelten unterschwefelsauren Baryt) sei; zu gleicher Zeit aber entdeckt er eine neue Säure mit der Formel:

$$S_5 O_7$$

und nimmt hypothetisch das Vorhandensein von ungefähr 20 Verbindungen derselben Natur an.

Ehe wir die von uns beobachteten Thatsachen anführen, erwähnen wir, dass wir bei strenger Befolgung der Angaben Plessy's zu Resultaten kamen, welchen zufolge wir die meisten seiner Schlüsse als irrig betrachten müssen.

Nachstehende Thatsachen werden unsere Annahme rechtfertigen.

*) Dieses Journal Bd. XXXVI, S. 239 und Bd. XLI, S. 329.

Digitized by Google

Wir suchten sie mit Klarheit darzustellen und vermieden absichtlich alles Hypothetische, denn bis jetzt schienen uns die Hypothesen nur geeignet, Zweifel und Verwirrung über einen schon für sich dunkeln und schwierigen Gegenstand zu verbreiten.

Plessy untersuchte die Einwirkung der wässrigen schwefligen Säure auf zwei verschiedene Producte, auf das Schwefelchlorür und auf die veränderliche Verbindung, die man durch Einleiten von Chlorgas in das Schwefelchlorür erhält. Wir befolgten denselben Gang, sprechen aber zuerst von der Reaction, die wir bei Anwendung des Schwefelchlorids erhielten, da die erhaltenen Resultate klarer waren und sicherere Schlüsse zu ziehen erlaubten. Wir sprechen es jedoch hier im Allgemeinen aus, dass, der Angabe von Plessy zuwider, beide Reactionen sehr ähnlich sind und ähnliche Producte geben, und behalten uns den Beweis auf später vor.

Einwirkung der wässrigen schwefligen Säure auf Schwefelchlorid.

Wir setzten zu verschiedenen Malen 150 Grm. Schwefelchlorid zu 1500 Grm. einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure.

Die zur Hälfte abgedampfte Flüssigkeit wurde durch kohlensaures Bleioxyd gesättigt, wodurch sich Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure abschieden; das Blei wurde darauf durch Schwefelsäure ausgefällt, die Flüssigkeit filtrirt, abgedampft und durch kohlensauren Baryt gesättigt.

Die barythaltige Flüssigkeit wurde filtrirt und mit absolutem Alkohol gefällt, es entstand ein weisser Niederschlag, der stets viel Chlorbaryum enthielt und davon nur durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol befreit werden konnte. Zur Entfernung dieses Chlorbaryums fanden wir folgende Modification des Verfahrens sehr passend, da sie die Natur der Resultate durchaus nicht verändert. Nach dem Sättigen der Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd enthält sie ein Bleisalz, durch Zusatz von Alkohol entfernen wir sämmtliches Chlorblei, welches die Flüssigkeit noch enthält; es kann sich folglich durch das spätere Sättigen mit kohlensaurem Baryt kein Chlorbaryum bilden.

Digitized by Google

Der durch Alkohol aus der Barytlösung erhaltene, von Chlormetallen befreite Niederschlag kann nach Plessy, ausser zweifach-geschwefeltem unterschwefelsaurem Baryt, zwei verschiedene Producte enthalten. Das erstere, das sich bilden würde, wenn das *Salz keinen Schwefel* abgesetzt hat, soll 52,3 p. C. Rückstand beim Glühen lassen und 9 Aequivalente Chlor absorbiren, damit sein sämmtlicher Schwefel in Schwefelsäure umgewandelt werde. Das zweite Product, das in um so grösserer Menge entstehen soll, als der Absatz des Schwefels bedeutend war, soll beim Glühen 50,48 p. C. Rückstand lassen und nur 8 Aequivalente Chlor absorbiren. Beide Salze würden genau 5 Aequivalente Schwefel enthalten.

Plessy legt dem Gewicht des beim Glühen bleibenden Rückstandes der von ihm geprüften Niederschläge eine grosse Wichtigkeit bei und begnügt sich mit diesem Charakter, um beide von einander zu unterscheiden.

Wäre die Rede von deutlichen Krystallisationen und wenig veränderlichen Körpern, die sich bei constanter Temperatur ohne Zersetzung trocknen liessen, so hätte dieser Charakter gewiss grossen Werth. Die oberflächlichste Prüfung aber genügt zu zeigen, dass die in Rede stehenden Verbindungen sich schon nach einigen Stunden verändern; glüht man die im Alkohol entstandenen Niederschläge, so bemerkt man an dem sich entwickelnden Knoblauchgeruche, dass sie hartnäckig veränderliche und oft beträchtliche Mengen von Alkohol zurückhalten. Diese Gründe bestimmten uns, den durch das Gewicht des Rückstandes gelieferten Angaben nur einen untergeordneten Werth zuzuschreiben, während das Aequivalentverhältniss dieses Rückstandes zu der Menge des absorbirten Chlors ein grösseres Vertrauen zu verdienen scheint.

Die Untersuchungsweise, welche von uns für die Bestimmung der Schwefelsäuren aufgestellt wurde, schien uns von jedem Einwurfe frei, und da nach diesem Verfahren vorhergehendes und sorgfältiges Trocknen der zu untersuchenden Niederschläge nicht nothwendig ist, können die Versuche an einer und derselben Probe mehrere Male wiederholt werden; sie lassen sich auch schnell ausführen, worin die erste Bedingung zu einem günstigen Erfolge liegt.

Wir verlassen demnach den Gang von Plessy und führen

Digitized by Google

unsere Versuche und die Schlüsse an, die wir aus denselben ziehen zu können glaubten.

Wir führen jedoch nur die Resultate dreier Operationen an, obgleich wir mehrere davon citiren könnten; die drei von uns gewählten Beispiele fassen aber genau die Resultate aller unserer Untersuchungen zusammen.

Erste Operation.

Die Barytflüssigkeit fällte salpetersaures Quecksilberoxydul schön gelb; als sie vollständig mit absolutem Alkohol gefällt worden war, entstand ein erster Niederschlag, den man nicht analysirte.

Dieser Niederschlag wurde in Wasser gelöst und von Neuem mit Alkohol gefällt; es entstanden dadurch körnige Krystalle. 0,1 Grm. dieser Krystalle absorbirte 0,1536 Chlor und hinterliess 51,60 p. C. Rückstand. Dieser Rückstand war reiner schwefelsaurer Baryt.

Der schwefelsaure Baryt war = 1 Aequivalent, das absorbirte Chlor = 9,81 Aequivalenten.

Schwefelbestimmung. 0,5 Grm. des vorigen Salzes lieferten nach vollständiger Oxydation durch Chlor 1,277 schwefelsauren Baryt.

Dieses Salz gab daher für jedes Aequivalent Rückstand 4,949 Aequiv. schwefelsauren Baryt und enthielt folglich fast 5 Aequivalente Schwefel.

Als zu den Mutterlaugen Alkohol gebracht wurde, entstand eine geringe Menge langer Nadeln, welche genau die Zusammensetzung des zweifach-geschwefelten unterschwefelsauren Baryts

$$S_4\,O_5,\ Ba\,O,\ 2\,H\,O$$

hatten und 7 Aequivalente Chlor absorbirten.

Zweite Operation.

Die Flüssigkeiten wurden nach dem Sättigen durch kohlensaures Bleioxyd mittelst Alkohol vom Chlorblei befreit.

Sie wurden darauf vollständig durch absoluten Alkohol gefällt und der Rückstand nach vorhergehender Prüfung wieder aufgelöst und von Neuem gefällt; es wurden auf diese Weise nach und nach vier verschiedene Niederschläge erhalten.

Digitized by Google

Erster Niederschlag. 0,1 Grm. absorbirte 0,1507 Chlor und hinterliess 55,2 p. C. Rückstand.

Er entspricht 1 Aequivalent schwefelsauren Baryts und 9,22 Aequiv. absorbirten Chlors.

Aus den Mutterlaugen setzten sich Krystalle von zweifach-geschwefeltem unterschwefelsaurem Baryt ohne beigemengten Schwefel ab.

Zweiter Niederschlag. 0,1 Grm. absorbirte 0,1563 Chlor und hinterliess 53,2 p. C. Rückstand, entsprechend 1 Aequivalent schwefelsauren Baryts und 9,69 Aequivalenten absorbirten Chlors.

Dritter Niederschlag. 0,1 Grm. absorbirte 0,1536 Chlor und hinterliess 51,6 p. C. Rückstand, entsprechend 1 Aequivalent schwefelsauren Baryts und 9,81 Aequ. absorbirten Chlors.

Vierter Niederschlag. 0,1 Grm. absorbirte 0,1537 Chlor und hinterliess 51,4 p. C. Rückstand, entsprechend 1 Aequivalent schwefelsauren Baryts und 9,86 Aequ. absorbirten Chlors.

Diese Resultate weichen bedeutend von denen Plessy's ab und scheinen uns die Existenz einer neuen Schwefelsäure zu beweisen, die 5 Aequivalente Schwefel enthält und deren Aequivalent 10 Aequivalente Sauerstoff braucht, um Schwefelsäure zu werden.

Die Mutterlaugen dieser verschiedenen Salze setzten nach einigen Tagen Nadeln von zweifach-geschwefeltem unterschwefelsaurem Baryt, gemengt mit Schwefelkrystallen, ab.

Einige Zeit hindurch fällen sie salpetersaures Quecksilberoxydul gelb, später fällen sie es schwarz; alsdann findet man in den Niederschlägen einfach-geschwefelten unterschwefelsauren Baryt:

$$S_3\,O_5,\ Ba\,O,\ 2\,H\,O,$$

welcher nur 4 Aequivalente Chlor absorbirt.

Die Bestimmung des Schwefels in diesen verschiedenen Niederschlägen zeigt, dass das Verhältniss des Schwefels zum Chlor sich wie 5 : 10 verhält.

Dritte Operation.

Die Barytflüssigkeit wurde durch salpetersaures Quecksilberoxydul schön gelb gefällt; sie enthielt kein Chlorbaryum, war

Digitized by Google

wenig haltbar und trübte sich zusehends; durch Zusatz von Alkohol schien diese Zersetzung aufgehoben zu werden.

Der Alkohol wurde in kleinen Portionen zugesetzt; man erhielt so nach und nach zwei Niederschläge aus denselben Flüssigkeiten.

Alle diese Niederschläge hinterliessen beim Glühen reinen schwefelsauren Baryt.

Erster Niederschlag. 0,1 Grm. dieses Niederschlags absorbirte 0,1344 Chlor und hinterliess beim Glühen 60,2 p. C. Rückstand, entsprechend 1 Aequivalent schwefelsauren Baryts und 7,39 Aequ. absorbirten Chlors.

Zweiter Niederschlag. 0,1 Grm. absorbirte 0,1413 Chlor und hinterliess 56,4 p. C. Rückstand, entsprechend 1 Aequivalent schwefelsauren Baryts und 8,27 Aequivalenten absorbirten Chlors.

Dieser zweite Niederschlag wurde wieder in destillirtem Wasser gelöst, wobei sich etwas Schwefel ausschied, und zu der Flüssigkeit Alkohol gesetzt; durch diese Behandlung entstanden zwei neue Niederschläge, die wie die vorhergehenden analysirt wurden.

Erster Niederschlag. 0,1 Grm. absorbirte 0,1274 Chlor und hinterliess 59,2 p. C. Rückstand, entsprechend 1 Aequivalent schwefelsauren Baryts und 7,01 Aequ. absorbirten Chlors.

Zweiter Niederschlag. 0,1 Grm. absorbirte 0,1452 Chlor und hinterliess 57,4 p. C. Rückstand, entsprechend 1 Aequ. schwefelsauren Baryts und 8,35 Aequ. absorbirten Chlors.

Die Menge des absorbirten Sauerstoffs aller dieser Niederschläge stimmt ziemlich mit Plessy's Resultaten überein, aber keiner von ihnen enthielt fünf Aequivalente Schwefel auf 1 Aequivalent Base und alle liessen beim Glühen beträchtliche Rückstände.

Andere Thatsachen bestimmen uns ferner, sie als Gemenge zu betrachten.

Nimmt man diese Rückstände mit Wasser allein auf, so kann man nur schwierig eine klare Lösung erhalten, da sich fast immer Schwefel während des Filtrirens absetzt. Dieser Uebelstand lässt sich vermeiden, wenn man das aufzulösende Salz vorher mit ein wenig Alkohol befeuchtet, aber oft bleibt Schwefel als Rückstand.

Digitized by Google

Wenn diese verschiedenen Niederschläge mit Wasser aufgenommen und durch Alkohol gefällt wurden, so absorbirten sie oft weniger Chlor als vorher. So lange, als die Zahl der absorbirten Chloräquivalente nicht unter 7 ist, wird das salpetersaure Quecksilberoxydul gelb gefällt; von dieser Zahl ab und je mehr man sich der Zahl 4 nähert, erhält man durch dieses Reagens immer mehr und mehr schwarz gefärbte Niederschläge.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Quantitäten des absorbirten Chlors sehr veränderlich sind. Diese Veränderungen lassen sich nach Belieben hervorrufen und die Menge des absorbirten Chlors wird um so schwächer sein, je langsamer der Gang der Operation war.

Bei Betrachtung dieser Resultate muss man annehmen, dass die dritte Operation ein Gemenge von zweifach-geschwefeltem unterschwefelsaurem Baryt

$$S_4\,O_5\,,\ Ba\,O,\ 2\,H\,O$$

und einem Salze einer noch mehr geschwefelten Säure lieferte, die fast nur bei der ersten und zweiten Operation erhalten worden war. Diese Säure bestände aus 5 Aequivalenten Schwefel, mit einer gleichen Anzahl von Aequivalenten Sauerstoff verbunden; diese Verbindung wäre ein Molecül, das ein einziges Aequivalent Base zu sättigen vermöchte. Ihre Formel würde demnach sein:

$$S_5\,O_5\,.\ M\,O.$$

Diese Formel ist genau dieselbe, welche Wackenroder einer neuen Säure gab, deren Bildung er bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf wässrige schweflige Säure vermuthete. Nichts beweist jedoch bis jetzt, dass Wackenroder eine Säure mit 5 Aequivalenten Sauerstoff erhalten habe, da er keinen Versuch angiebt, um dieses Element in seiner Säure zu bestimmen, und ihm überdiess die Bestimmung des Schwefels selbst so wenig übereinstimmende Resultate gab, dass man nicht begreifen kann, wie er auf die in seiner Abhandlung aufgestellte Formel kam. Da andrerseits die Eigenschaften der Auflösungen der Säure dieses Chemikers sich von denen der Auflösung der Säure $S_5\,O_5$, welche wir erhielten, unterscheiden und ausserdem Wackenroder noch kein krystallisirtes Salz dieser Säure isolirt hat, er selbst ferner angiebt, dass die Verbindung seiner Säure mit Baryt in Alkohol und Aether löslich sei und aus

Digitized by Google

ihrer wässrigen Lösung durch diese Flüssigkeiten nicht abgeschieden werden könne, — Bedingungen, unter welchen wir das unsrige fällen: so erwarten wir, ehe wir uns völlig über diesen Gegenstand aussprechen, die Beendigung unserer Untersuchung über die von Wackenroder angegebene Reaction *).

Wie dem auch sei, so enthält doch das von uns erhaltene Salz eine Säure, welche die neue Reihe der Schwefelsäuren vervollständigt, in der sich schon drei verschiedene Verbindungen befinden; sie erhält unmittelbar nach der von uns 1842 entdeckten Säure ihren Platz.

Wir können nicht umhin, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Isomerie dieser neuen Säure mit der unterschwefligen Säure zu lenken. Beide Säuren haben in der That dieselbe procentische Zusammensetzung, beide bestehen aus:

Sauerstoff	33,33
Schwefel	66,67
	100,00,

und doch unterscheiden sie sich in allen ihren Eigenschaften. Ihr chemisches Molecül ist nicht dasselbe und ihre Sättigungscapacität ist durchaus verschieden. Um Analogien aufzufinden, muss man die Kohlenstoffverbindungen aufsuchen; diese bemerkenswerthe Thatsache schliesst sich an die zuerst von Berzelius in seinem Lehrbuche aufgestellte Betrachtung über die Annäherung der Zusammensetzung der neuen Schwefelsäuren und der Zusammensetzung der organischen Verbindungen.

Ehe wir weiter gehen und die Eigenschaften der Säure $S_5 O_5 + M O$ anführen, halten wir es für nützlich, einige Worte über die Benennungen der Schwefelsäuren dieser Reihe zu sagen. In Frankreich ist man übereingekommen, diesen Säuren den Namen *acides hyposulfuriques*, Unterschwefelsäuren, zu geben, und fügt diesem Namen die Worte *monosulfuré* oder *bisulfuré*,

*) Diese Abhandlung war schon veröffentlicht, als wir erfuhren, dass die Untersuchungen von Wackenroder von Lenoir wiederholt worden sind und dass die Resultate des Letzteren sich den unsrigen dergestalt anschliessen, dass die beiden Säuren, welche durch die Einwirkung der schwefligen Säure auf Schwefelwasserstoff und die Einwirkung des Wassers auf die Chlorverbindungen des Schwefels mit Chlor entstehen, ungeachtet der verschiedenen Bedingungen, unter denen sie sich bilden, vollkommen identisch sind.

Digitized by Google

einfach- und zweifach-geschwefelt, bei, welche die Zahl der Schwefeläquivalente angeben, welche die Verbindung ausser der Unterschwefelsäure von Gay-Lussac und Welter enthält. Bei Befolgung dieser Nomenclatur würde der neuen Säure der Name dreifach-geschwefelte Unterschwefelsäure zukommen.

Berzelius (Jahresbericht 1844) glaubt, der Schwefel sei in seinen Säuren in verschiedenen allotropischen Zuständen enthalten, und theilt dieselben in vier Classen: 1) in Säuren, die 1 Atom Radical einschliessen und die er Monothionsäuren nennt; hierher gehören die Schwefelsäure und die schweflige Säure, die ihre alten Namen mit denen der Thionsäure und der thionigen Säure vertauschen; 2) in Säuren, die 2 Atome Radical enthalten, die Dithionsäuren, wohin die Unterschwefelsäure und unterschweflige Säure gehören, die nach dieser Nomenclatur Dithion- und dithionige Säure heissen; 3) in Säuren mit 3 Atomen Radical, die Trithionsäuren; hierher gehört die Säure von Langlois; 4) in die Tetrathionsäure mit 4 Atomen Radical. Die Säure endlich, von der die Rede ist, würde den Namen Pentathionsäure erhalten, ein Name, den Wackenroder einer Säure gab, deren Zusammensetzung er nicht bestimmte.

Wir bemerken an dieser Nomenclatur verschiedene Uebelstände; ausserdem stellt Berzelius die Hypothese auf, dass der Schwefel in verschiedenen allotropischen Zuständen in diesen Säuren enthalten sei, obgleich es genügt, alle Eigenschaften der in der letzteren Zeit entdeckten Säuren zu vergleichen, um zu zeigen, dass zwischen ihnen grosse Aehnlichkeit existirt und dass sie unmöglich getrennt werden können.

Wir ziehen es daher vor, uns an die Thatsachen zu halten und Namen zu wählen, welche nichts über die Constitution dieser Körper aussagen; wir geben den Namen der Thionreihe den Säuren des Schwefels mit 5 Aequivalenten Sauerstoff und nennen die Schwefelreihe diejenigen Säuren, in welchen das Radical nicht variirt; wir haben also:

Die Dithionsäure $S_2 O_5$, die Unterschwefelsäure von Gay-Lussac und Welter;

die Trithionsäure $S_3 O_5$, die geschwefelte Unterschwefelsäure von Langlois;

die Tetrathionsäure $S_4 O_5$, die von uns 1842 entdeckte Säure;

Digitized by Google

die Pentathionsäure $S_5 O_5$, die in dieser Abhandlung beschriebene Säure.

Diese in Deutschland gebräuchliche Nomenclatur hat ausserdem noch den Vortheil, den wahrscheinlich noch zu entdeckenden Säuren einen Platz zu lassen.

Prüfung des pentathionsauren Baryts.

Das zu diesen Versuchen angewendete Salz war durch die zweite Operation geliefert worden; jedes Aequivalent, nach dem Gewicht des Glührückstandes bestimmt, absorbirte 9,81 Aequivalente Chlor.

Dieses Salz ist weiss und krystallisirt leicht in deutlichen Nadeln, die aber kürzer sind als die des tetrathionsauren Baryts. Es ist löslicher und leichter veränderlich als dieses letztere.

Es wird durch Chlor und unterchlorigsaure Salze vollständig in schwefelsaures Salz verwandelt; übermangansaures Kali bleibt in seiner Lösung gefärbt und entfärbt sich erst bei grossem Ueberschuss von Säure.

Es absorbirt kein Jod; dieser Charakter ist um so wichtiger, als die unterschwefligsauren Salze durch Jod in Tetrathionsäure umgewandelt werden.

Erhitzt man das Salz in einem Röhrchen bis zur vollständigen Zersetzung, so giebt es Schwefel, schweflige Säure und schwefelsauren Baryt. Ist es wasserhaltig, so giebt es ausserdem Schwefelwasserstoff.

Dieses Salz ist nur schwierig von tetrathionsaurem Baryt zu unterscheiden, bis jetzt unterscheiden wir es von demselben nur durch seine Zusammensetzung.

Wenn man die Auflösung von pentathionsaurem Baryt mit einer hinreichenden Menge Schwefelsäure behandelt, so erhält man Pentathionsäure, mit Wasser verdünnt. Diese Säure gleicht den andern Säuren dieser Reihe und hauptsächlich der Tetrathionsäure; ihr Geschmack ist sauer und gelinde bitter; sie röthet stark Lakmuspapier und erleidet dieselben Zersetzungen, als wenn sie mit einer Base verbunden wäre. Wir haben diese Verbindung wenig in freiem Zustande untersucht und prüften vorzüglich nur den pentathionsauren Baryt.

Die Bestimmung der Elemente dieses Salzes ist mit grosser

Digitized by Google

Sorgfalt geschehen; wir haben schon gefunden, dass sein Molecül 5 Aequiv. Schwefel enthält.

Ein wasserfreies Salz von der Zusammensetzung, die wir dem pentathionsauren Baryt zuschreiben, müsste beim Glühen 59,29 p. C. Rückstand hinterlassen.

Wir erhielten aber bei unsern Versuchen niemals diese Zahl und suchten die Ursache dieser Abweichung.

Im Anfange dieser Abhandlung erwähnten wir, dass diese Salze immer Alkohol zurück behalten, wir haben sogar nachgewiesen, dass sie zuweilen bedeutende Mengen desselben enthalten und dass oft der Alkohol das Hydratwasser fast gänzlich ersetzt; daraus erklärt sich die geringe Quantität des Rückstandes, die wir zuweilen erhielten.

Um uns von der Natur der flüchtigen Substanz in dem Salze, welches 51,6 p. C. Rückstand hinterliess, zu überzeugen, zersetzten wir eine kleine Menge desselben in einer gebogenen Röhre, die an beiden Enden geschlossen war; als das Ende, auf welchem sich das Salz befand, mit der Lampe erhitzt wurde, condensirte sich in dem andern Theile eine Flüssigkeit.

Diese Flüssigkeit war sehr beweglich, ihr Geruch knoblauchartig, sie brannte mit weissgrünlicher Flamme und hatte alle Eigenschaften von Alkohol, mit Schwefeläthyl gemengt.

Das Salz, aus welchem die Flüssigkeit entstanden war, hinterliess beim Glühen 51,6 p. C. Rückstand; es enthielt folglich kein Aequivalent Alkohol, weil ein derartiges Salz nur 48,05 p. C. Rückstand hinterlassen haben würde. Bei allen unsern Versuchen erhielten wir nie einen Rückstand unter 50 p. C. Wir glauben, dass die Gewichtszunahme dem alkoholhaltigen Salze, das vielleicht mit einer gewissen Menge des wasserhaltigen Salzes gemengt war, oder auch dem Vorhandensein von Spuren von tetrathionsaurem Salze zugeschrieben werden muss; letztere Vermuthung wird übrigens durch die Quantität des absorbirten Chlors bestätigt, die nicht völlig 10 Aequivalente betrug.

Dieses Salz, mit Wasser aufgenommen und aus dieser Lösung durch Aether, dem ein wenig Alkohol zugesetzt war, gefällt, gab ein Product, das nahe an 10 Aequivalente Chlor absorbirte, 54 p. C. Glührückstand hinterliess und keinen Alkohol enthielt.

Digitized by Google

Dieser Rückstand entspricht einem Salz der Formel:

$$S_2 O_5, Ba O, 2 H O,$$

welches 54,3 p. C. Rückstand geben würde.

Dieses Salz enthielte demnach 2 Aequivalente Wasser wie alle anderen Barytsalze der Thionreihe.

Es ist bemerkenswerth, dass die Gegenwart des Alkohols der Pentathionsäure Haltbarkeit verleiht; die wasserhaltige, in gut verschlossene Gefässe eingeschlossen, wird bis zum folgenden Tage braun und zersetzt sich, während die Alkoholverbindung Monate lang ohne Zersetzung aufbewahrt werden kann.

Leider konnten wir die Umstände nicht feststellen, unter welchen sich das letztere vorzugsweise bildet.

Wir studirten sorgfältigst die Producte der freiwilligen Zersetzung des pentathionsauren Baryts, und in Folge dieser Untersuchung konnten wir alle bei seiner Darstellung beobachteten Erscheinungen auf genügende Weise erklären; zu gleicher Zeit wurde dadurch die Formel, die wir dieser neuen Säure geben, bestätigt.

Eine wässrige Lösung von pentathionsaurem Baryt bleibt nicht lange klar und wird nach kurzer Zeit trübe; es bildet sich ein Absatz von Schwefel, der nach und nach an den Wänden des Gefässes krystallisirt. Dieser Schwefelabsatz ist häufig von schwefelsaurem Baryt begleitet, und in diesem Falle nimmt die Flüssigkeit den charakteristischen Geruch von schwefliger Säure an; die Bildung letzterer Producte ist aber nicht constant und ihre Menge variirt nach der Temperatur. Beim Sieden erhält man eine weit grössere Menge als bei gewöhnlicher Temperatur.

Während der Bildung dieser Absätze erleidet die Flüssigkeit wesentliche Veränderungen, die leicht verfolgt werden können, indem man die Flüssigkeiten fractionirt und sie, mittelst Alkohol, zu verschiedenen Zeiträumen analysirt.

Man bemerkt, dass in dem Maasse, als man sich vom Anfangspuncte entfernt, die erhaltenen Salze immer geringere Mengen an Chlor absorbiren. In den ersten Tagen erhält man Krystalle, die 8—9 Aequivalente Chlor absorbiren und sich wie die oben beschriebenen Producte der dritten Operation verhalten. Später erscheint ein Zeitpunct, wo man aus der Flüssigkeit tetrathionsauren Baryt fast rein erhält, welcher fast genau 7 Aequivalente Chlor absorbirt; von diesem Zeitpuncte an fängt

Digitized by Google

die Flüssigkeit, die bis hierher mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen gelben Niederschlag gegeben hatte, an, mit diesem Reagens immer schwärzere Niederschläge zu geben, bis sie endlich nur trithionsauren Baryt enthält, der nur 4 Aequivalente Chlor absorbirt.

Die schweflige Säure und die Schwefelsäure, die immer bei der Bildung dieser verschiedenen Salze erscheinen, rühren augenscheinlich von der letzten Zersetzung eines Theiles dieser Salze selbst her; denn man weiss, dass alle Säuren der Thionreihe sich endlich in Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure zersetzen, und selbst die Säure von Gay-Lussac und Welter, welche die beständigste der ganzen Reihe ist, zerfällt in schweflige Säure und Schwefelsäure.

Die Thionsäuren scheinen um so haltbarer zu sein, als sie weniger Schwefel enthalten; dadurch erklären sich die grossen Schwierigkeiten, auf die man bei Darstellung der Pentathionsäure stösst.

Aus unsern Untersuchungen scheint hervorzugehen, dass bei der Reaction des Schwefelchlorids auch wässrige schweflige Säure, zuerst nur Pentathionsäure, entsteht, dass aber diese sofort nach ihrer Bildung sich zu zersetzen beginnt und alle die von uns erhaltenen Producte, Schwefel, Schwefelsäure, tetrathionsauren Baryt, der nur schwierig vom pentathionsauren getrennt werden kann, und endlich trithionsauren Baryt, der aus den letzten Mutterlaugen erhalten wird, bildet.

Diese Zersetzung erklärt, warum Plessy bei seinen Untersuchungen bisweilen sehr verschiedene Resultate erhielt und warum er bei gewissen Operationen nur tetra- oder trithionsaures Salz erhalten hatte. Man brauchte deshalb nicht anzunehmen, dass das Chlorid durch die Schwefelsäure zu Chlorür reducirt worden sei, was schwer hinsichtlich einer gechlorten Verbindung anzunehmen ist, die nicht die Eigenschaft hat, Indigo zu entfärben. Eben so leicht ist es zu begreifen, warum Plessy unter andern Umständen nur Gemenge erhielt, die 8 oder 9 Aequivalente Chlor absorbirten.

Was sich aber nicht so leicht einsehen lässt, ist der Umstand, dass Plessy diese Niederschläge als reine Salze betrachten konnte, da er selbst anerkannte, dass ihre Lösungen, mit schwefelsaurem Kali zersetzt, mit Alkohol nur tetrathionsaures

Digitized by Google

Kali gäben, und die Niederschläge beim Glühen in dem Verhältnisse geringer wurden, als das Salz bei seiner Zersetzung Schwefel absetzte.

Einwirkung der wässrigen schwefligen Säure auf Schwefelchlorür.

Wie wir im Eingange dieser Abhandlung erwähnten, glaubte Plessy annehmen zu müssen, dass das Schwefelchlorür und -chlorid, unter dem doppelten Einflusse des Wassers und der schwefligen Säure, verschiedene Producte erzeuge. Er nahm an, dass die Verbindung, die man mit dem Schwefelchlorür erhält, niemals mehr als 7 Aequivalente Chlor absorbire. Diese Behauptung ist mit unsern Untersuchungen in völligem Widerspruche, und es wird hinreichend sein, die Resultate zu erwähnen, um zu zeigen, dass das Chlorür sich genau so wie das Chlorid verhält und die Reaction sich nur durch die Quantität des Schwefels, welche während des Versuches aus den Flüssigkeiten ausgeschieden wird, unterscheidet, die um so beträchtlicher ist, je mehr das angewendete Chlorür mit Schwefel gesättigt war.

Es wäre unnütz, die Einzelheiten des von uns angewendeten Verfahrens aufzuzählen; wir folgten genau Plessy's Angaben, operirten jedoch weit schneller, besonders wenn die Flüssigkeiten ein wenig sauer waren, um so viel als möglich die Zersetzung der Producte zu vermeiden.

Der erste durch Alkohol aus der Barytflüssigkeit erhaltene Niederschlag enthielt kein Chlorbaryum und gab mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen schöngelben Niederschlag; er hinterliess 56 p. C. Rückstand. Dieser Rückstand bestand aus reinem schwefelsaurem Baryt; 0,1 Grm. dieses Salzes absorbirte 0,153 Chlor, entsprechend 9,3 Aequivalenten. Der zweite Niederschlag, der höchst wahrscheinlich mehr Chlor absorbirt haben würde, war mit zu viel Chlorbaryum gemischt und konnte nicht analysirt werden.

Das erstere Product wurde mit Wasser aufgenommen, über Nacht aber hatte es sich zersetzt; es liess sich nicht vollständig auflösen und hinterliess einen reichlichen Absatz von Schwefel.

Offenbar waren die Umstände die ungünstigsten, und das neue, durch Alkohol erhaltene Salz musste weniger Chlor absor-

Digitized by Google

biren als das, woraus es entstanden war. Diess war auch in der That der Fall; die Quantität des absorbirten Chlors war aber noch über 7 und erreichte die Zahl 7,8.

Dieses Resultat war leicht zu erklären; wir hielten es jedoch für zweckmässig, die Interpretation, die wir der Reaction durch die Bestimmung der in diesem letzteren Salze enthaltenen Schwefelmenge gegeben hatten, zu bestätigen; es war klar, dass sie mehr als 4 Aequivalente betragen musste.

Ein Gramm des Salzes wurde geglüht und hinterliess 59,4 p. C. Rückstand.

Ein Gramm desselben Salzes wurde durch unterchlorigsaures Kali vollständig oxydirt, und die mit Chlorbaryum gefällte Flüssigkeit gab 1,934 Grm. schwefelsauren Baryt, d. h. 3,25 des Gewichts des Glührückstandes.

Das Salz enthielt demnach 4,25 Aequivalente Schwefel. Die Identität der Resultate dieser Versuche mit den durch Schwefelchlorid erhaltenen lässt sich nicht verkennen. Es finden sich hier ebenfalls Pentathionsäure und ihre Zersetzungsproducte.

Hiermit schliessen die Bemerkungen, die wir über Plessy's neuere Arbeit zu machen für nöthig fanden; es bleibt uns nur noch die Angabe der Rolle übrig, die ein jedes der angewendeten Producte in dieser Reaction einnimmt. Der Beweis würde uns leicht sein, dass die schweflige Säure ein secundäres Product ist. Diese Betrachtungen gehören aber mehr in eine fast vollendete Arbeit, die wir über die Chlorverbindungen des Schwefels und ihre Zersetzung durch Wasser unternahmen und welche wir bis zum Winter aufschieben mussten, da die Dämpfe dieser Verbindungen grosse Unannehmlichkeiten verursachten. Wir glauben jedoch jetzt schon sagen zu können, dass die Chlorverbindungen des Schwefels, die bis jetzt in freiem Zustande erhalten wurden, die grösste Analogie mit den in dieser Abhandlung enthaltenen Verbindungen haben, und ihre Zersetzung durch Wasser beweist, dass sie dieselbe Constitution haben wie die Säuren der Thionreihe.

Digitized by Google

LXI.

Neues Verfahren, krystallisirte Verbindungen auf trockenem Wege zu erhalten, und dessen Anwendung zur Darstellung künstlicher Mineralien.

Von

Ebelmen.

(Annales de Chim. et de Phys. XXII, 311.)

Es gab bisher zwei Methoden, auf trockenem Wege krystallisirte und bestimmte Verbindungen zu erhalten. Die eine derselben bestand darin, einfache oder zusammengesetzte Körper, für sich oder mit einander gemengt, in gewissen Verhältnissen zu schmelzen, um feste Verbindungen darzustellen. Es ereignet sich dabei öfters, dass sich inmitten der geschmolzenen Masse Krystalle bilden und sich während des Erkaltens abscheiden. Auf diese Weise beobachtet man in den Producten der Glasfabriken, so wie in den Schlacken der Schmelzöfen Verbindungen, die isolirt dargestellt werden konnten und welche Mitscherlich vollkommen identisch mit den Producten des Mineralreiches fand. Auf dieselbe Weise gelang es Berthier, eine gewisse Anzahl krystallisirter Verbindungen unter den bor- und kieselsauren Salzen darzustellen; bis jetzt wurde dieselbe nur auf Verbindungen angewendet, die bei der Temperatur der Oefen, welcher das Gemenge der Substanz ausgesetzt wurde, schmelzen.

Die zweite Methode kann nur bei destillirbaren oder flüchtigen Substanzen angewendet werden. Schon seit langer Zeit ist dieselbe den Chemikern unter dem Namen der Sublimation bekannt.

Die von mir dargestellten Producte wurden auf eine neue, von den vorhergehenden durchaus verschiedene Weise dargestellt. Das Princip derselben ist ein höchst einfaches.

Es handelte sich darum, eine Substanz zu finden, die bei hoher Temperatur diejenige Rolle spielen kann, wie das Wasser bei gewöhnlicher oder bei erhöhter Temperatur, in Bezug auf die in dieser Flüssigkeit aufgelösten Körper. Es ist bekannt

dass man durch Abdampfen dieses Wassers häufig krystallisirte Verbindungen erhält. Wir kennen übrigens Körper, die sich bei sehr hoher Temperatur verflüchtigen und die doch bei gewisser Wärme, wenn sie in geschmolzenem Zustande sind, kräftige Auflösungsmittel für die meisten Metalloxyde darstellen. Ich nenne die Borsäure, das borsaure Natron, die Phosphorsäure, die phosphorsauren Alkalien. Es war anzunehmen, dass, wenn man einen von diesen Körpern in vorher berechneten Verhältnissen mit gewissen Metalloxyden mengte und das Gemenge in offenen Gefässen einer sehr hohen Temperatur aussetzte, es gelingen müsse, durch allmähliges Abdampfen des Lösungsmittels krystallinische Verbindungen zu erzeugen. Der Versuch hat diese Hypothese vollkommen bestätigt.

Ich beginne die Thatsachen, die in dieser Abhandlung enthalten sind, anzuführen und fange mit denen an, die sich auf die Darstellung verschiedener Mineralien beziehen, welche man als aus einer Verbindung von 1 Aequivalent Oxyd mit 2 Atomen Metall auf 3 Atome Sauerstoff, mit 1 Aequivalent Oxyd aus 1 Atome Sauerstoff auf 1 Atom Metall bestehend betrachten kann.

Diese Mineralien, von denen die meisten sehr hart sind und wovon mehrere der Classe der Edelsteine angehören, bilden eine natürliche Familie, die viele Arten zählt, den Spinell, den Chrysoberyll, den Chromeisenstein, Magneteisenstein u. s. w. Alle diese Mineralien, mit Ausnahme des Chrysoberylls, sind einander isomorph und krystallisiren gemeinlich in regulären Octaëdern.

Ich versuchte einige dieser Mineralien nach der Methode, deren Princip ich eben angab, darzustellen. Ich will die Einzelheiten eines jeden Versuchs und die erhaltenen Resultate näher beschreiben.

Spinell.

Der Spinell ist bekanntlich ein Talkerdealuminat mit der Formel:

$$Al_2 O_3, Mg O.$$

Er kommt in der Natur verschieden gefärbt vor. Der rothe Spinell, der geschätzteste, verdankt seine Farbe ungefähr $\frac{1}{100}$ Chromoxyd. Ist die Talkerde zum Theil durch Eisenoxydul ersetzt, so entstehen dadurch mehr oder weniger gefärbte,

Digitized by Google

mehr oder minder undurchsichtige Varietäten. Alle krystallisiren in regulären Octaëdern, die wenig oder gar nicht verändert sind; ausgenommen davon ist die unter dem Namen Pleonast bekannte Varietät, welche in Rhombendodekaëdern krystallisirt.

Die Härte des natürlich vorkommenden Spinells = 8; er ritzt Quarz. Sein spec. Gew. variirt von 3,523—3,585.

Vor dem Löthrohre sind alle Varietäten unschmelzbar. Die rothen Arten schwärzen sich und werden undurchsichtig; beim Erkalten nehmen sie, gegen das Licht gehalten, eine grüne Farbe an, darauf kommt aber ihre ursprüngliche Farbe wieder zum Vorschein.

Ich halte es für nöthig, die Eigenschaften des natürlichen Spinells hier anzuführen, um sie unmittelbar mit denen der künstlichen Krystalle vergleichen zu können.

Alle Verbindungen, von denen in der Folge die Rede sein wird, wurden auf folgende Art dargestellt. Nachdem ein jeder derjenigen festen Bestandtheile für sich gewogen worden war, die in die Verbindung eintreten sollten, und man die geschmolzene Borsäure gepulvert hatte, wurde Alles sorgfältig gemischt, das Pulver auf ein Platinblech und dieses dann in eine unglasirte Porcellanmuffel gebracht, welche letztere im Vergleich zum Durchmesser nur mässig hoch war. Die Muffel wurde darauf in eine irdene Kapsel gebracht, ähnlich den zum Brennen des Porcellans dienenden, nur dass dieselbe einen geringeren Durchmesser hatte. Diese Kapseln waren auf der einen Seite durchbrochen, um eine leichte Communication zwischen der Atmosphäre des Ofens und dem Innern der Muffel zu gestatten und auf diese Weise durch fortwährenden Luftwechsel das Entweichen der Borsäuredämpfe zu unterstützen. Sie wurden in die Feuerungen der Porcellanöfen von Sèvres gestellt und blieben daselbst während der ganzen Dauer eines Brandes und wurden erst nach vollständigem Erkalten des Ofens herausgenommen.

Rother Spinell.

Ich stellte diese Varietät mehrere Mal dar. Die Verhältnisse, die ich bei den meisten Versuchen anwendete, sind die folgenden:

Digitized by Google

Thonerde	6,00 Grm.
Talkerde	3,00 „
geschmolzene Borsäure	6,00 „
grünes Chromoxyd	0,10—0,15 Grm.

Die Thonerde war aus dem Ammoniakalaun durch Fällen mittelst Ammoniak dargestellt, sorgfältig gewaschen und geglüht worden, und die Talkerde durch Glühen des salpetersauren Salzes.

Nach dem Brande stellt die Masse gemeinlich eine rosenfarbige, an den Rändern wulstige Schicht dar; auf der ganzen Oberfläche des Kuchens unterscheidet man gleichseitige, dreieckige Facetten; wenn man aber denselben von dem Platinbleche losmacht, so findet man gemeinlich in den Höhlungen sehr schöne und glänzende, rosafarbene Krystalle, deren Form sich leicht mit der Loupe erkennen lässt. Sie bestehen aus regulären Octaëdern, die an den 12 Kanten abgestumpft sind, aus Hauy's entkantetem Octaëder. Diese Masse ritzt den Quarz mit grosser Leichtigkeit.

Die Form und die Härte der Krystalle würden hinreichend gewesen sein, ihre Identität mit dem Spinell festzustellen, ich wollte aber auch die anderen specifischen Kennzeichen der Dichte und der Zusammensetzung hinzufügen.

Durch die Einwirkung der concentrirten Chlorwasserstoffsäure lassen sich die Spinellkrystalle leicht isoliren; zu diesem Zwecke wird die Masse in kleine Stücke geschlagen, in der Wärme mehrere Mal hintereinander mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, bis die saure Flüssigkeit nichts mehr aufnimmt; man nimmt dadurch eine gewisse Menge Talkerde und ein wenig Thonerde hinweg.

Das spec. Gew. der durch Chlorwasserstoffsäure nicht angegriffenen Substanz wurde mit 0,846 Grm. der Krystalle ermittelt; es betrug 3,548 bei 22°, während das spec. Gew. des natürlichen Spinells zwischen 3,523 und 3,585 variirt.

Analyse. Eine gewisse Menge dieser Substanz wurde in einem Stahlmörser fein gepulvert und das durch Abschlemmen erhaltene Pulver mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, um das vom Mörser herrührende Eisen aufzulösen.

Die Analyse wurde mit 0,603 Grm. dieses gereinigten und getrockneten Pulvers angestellt, indem man dasselbe in einem Platintiegel mit 3 Grammen krystallisirtem schwefelsaurem Kali,

Digitized by Google

zu welchem einige Tropfen Schwefelsäure gesetzt worden waren, zusammenschmolz *). Der Tiegel wurde anderthalb Stunden lang im Rothglühen erhalten und von Zeit zu Zeit einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt. Beim Behandeln mit Wasser löste sich Alles darin auf, es wurde Chlorwasserstoffsäure im Ueberschusse und darauf Ammoniak zugesetzt, Thonerde und Chromoxyd wurden gefällt, mit einer wägbaren Menge von Talkerde, ungeachtet eine grosse Menge Ammoniaksalze in der Flüssigkeit enthalten waren. Die ammoniakalische Flüssigkeit wurde bei Seite gestellt. Die niedergeschlagene Thonerde wurde auf dem Filter mit verdünnter und erwärmter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und darauf die saure Flüssigkeit mit Kali im Ueberschusse behandelt, wodurch der grösste Theil der Thonerde wieder aufgelöst wurde; ein Theil derselben blieb aber in dem aus Talkerde und einer geringen Menge Chromoxyd bestehenden Niederschlage. Die Kaliflüssigkeit wurde bei Seite gestellt. Der Niederschlag wurde abermals in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung von Neuem mit Ammoniak behandelt. Der entstandene Niederschlag wurde wieder in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und die mit Kali behandelte Lösung gab immer noch ein wenig Talkerde. Ich wiederholte dieselbe Operation drei Mal und erhielt endlich sämmtliche Talkerde der ammoniakalischen Lösungen und sämmtliche Thonerde der Kaliflüssigkeit. Die Thonerde wurde durch Behandeln der Kalilösung mit Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak erhalten. Die Talkerde wurde durch phosphorsaures Ammoniak aus der ammoniakalischen Flüssigkeit ausgeschieden. Das Chromoxyd war zum grössten Theil mit der Thonerde gefällt worden, so dass dieselbe grünlich aussah. Durch Behandeln der geglühten und gewogenen Thonerde mit Salpeter konnte die Menge des Chromoxydes bestimmt werden. Es folgen die Resultate der Analyse:

		Sauerstoff.		Verhältniss.
Thonerde	71,9	33,5	33,8	3
Chromoxyd	1,2	0,3		
Talkerde	27,3	10,9		1.

Diese Resultate führen zu der Formel:

$$Al_2 O_3, Mg O.$$

*) Das käufliche zweifach-schwefelsaure Kali enthält gewöhnlich Thonerde und Eisenoxyd.

Sie stellen die Identität des in der Natur vorkommenden Spinell-Rubins mit den künstlichen Krystallen fest. Ich füge noch folgende Beobachtung zur Stütze dieser Identität hinzu: die von mir dargestellten rosenfarbigen Krystalle geben vor der Löthrohrflamme genau dieselben Erscheinungen wie der natürliche Spinell, sie verlieren in der Wärme ihre Rosenfarbe, beim Erkalten werden sie grün und nehmen nach vollständigem Erkalten wieder ihre ursprüngliche Rosenfarbe an.

Nach der oben beschriebenen Darstellungsart findet man gewöhnlich im Centrum der geschmolzenen Masse und unter der krystallinischen Rinde, die die äussere Oberfläche bildet, eine Schicht einer grüngrauen, ein wenig blasigen Masse, die keine Spur von Krystallen zeigt. Diese Substanz ist von allen Seiten mit einer krystallinischen rosenfarbigen Hülle umgeben und löst sich gänzlich in Säuren. Sie besteht aus borsaurer Thonerde und borsaurer Talkerde, deren Borsäure wegen der geringen Dauer des Brandes nicht entfernt werden konnte. Wenn man diese Masse ein zweites Mal in's Feuer bringt, so findet man gewöhnlich keine graue Masse im Innern des Kuchens mehr, derselbe hat sich völlig in eine rosenfarbene Masse umgewandelt, die mit Krystallen ausgekleidete Höhlungen enthält.

Die oben angegebenen Verhältnisse der Thonerde und der Talkerde, wie ich dieselben gewöhnlich zu meinen Versuchen benutzte, entsprechen nicht ganz genau der Formel:

$$Al_2 O_3, Mg O.$$

Die Talkerde ist im Ueberschusse vorhanden. Es schien mir, als wenn dieser Umstand die Krystallbildung beförderе. Da die borsaure Talkerde bei der Temperatur eines Porcellanofens schmelzbar ist und nicht zersetzt wird, so bleibt dieselbe zwischen den Krystallen zerstreut; durch Digestion mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure kann sie vollständig entfernt werden.

Blauer Spinell.

Ersetzt man das Chromoxyd des vorhergehenden Processes durch eine geringe Menge Kobaltoxyd, so erhält man blaugefärbte Krystalle.

Folgende Verhältnisse wurden bei drei Versuchen angewendet:

Digitized by Google

	Nro. I.	Nro. II.	Nro. III.
Thonerde	5,00	6,50	6,00
Talkerde	2,40	2,50	3,00
Kobaltoxyd	0,20	0,10	0,04
geschmolzene Borsäure	4,70	5,00	6,00.

Nro. I hatte sich auf dem Platinbleche dergestalt ausgebreitet, dass in der Mitte der Wulst, die den äussern Rand des Kuchens bildete, eine Furche befindlich war, in der sich dunkelblaue Krystalle gebildet hatten. Diese Krystalle sind von hinreichender Grösse und Schärfe, um ihre Form mit blossem Auge erkennen zu können. Sie bestehen aus regelmässigen Octaëdern, die an den Kanten ein wenig abgestumpft sind. Sie ritzen leicht den Quarz.

Der mittlere Theil des Kuchens besteht gänzlich aus einer rosenfarbigen Masse, in deren Mitte man eine grosse Anzahl von im Entstehen begriffenen Krystallen bemerkt. Einige dieser Krystalle haben mehr als ein Millimeter Durchmesser. Die Art und Weise ihrer Bildung, inmitten dieser rosenfarbenen Masse, welche sie umgiebt, verräth sich deutlich durch ihren Anblick. Sie erscheinen in Form hohler Tetraëder, deren Spitze in die Flüssigkeit taucht und deren innere Fläche eine Folge von Abstufungen zeigt, wie es bei den treppenförmigen Krystallen der Fall ist, die sich auf der Oberfläche der Kessel in den Salinen erzeugen. Die rosenfarbene Masse ist augenscheinlich die *Mutterlauge*, in der die Krystalle gegen das Ende der Operation schwimmen.

Das Gemenge Nro. II, in welchem Thonerde und Talkerde in gleichen Aequivalenten vorhanden waren, gab eine blaue, auf der ganzen Oberfläche krystallinische Masse, die in den Höhlungen in der Nähe des Randes sehr deutliche Krystalle enthielt. In dem mittleren Theile des Stückes war die blaue Schicht sehr dünn, sie bedeckte eine rosenfarbige, nicht krystallinische Masse, die aus borsaurer Thonerde, Talkerde und Kobaltoxyd bestand.

Nro. III gab Resultate, die denen von Nro. I beinahe ähnlich waren, nur zeigten sich die Krystalle viel weniger dunkel gefärbt. Die Krystalle waren ebenfalls entkantete Octaëder, von denen mehrere sich sehr schön von der Oberfläche der Höhlungen loslösen liessen. Sie ritzen stark den Quarz.

Die Krystalle lassen sich von der Masse nach demselben Verfahren trennen, das ich bei dem rothen Spinell angab, näm-

Digitized by Google

lich durch Chlorwasserstoffsäure. Ich befolgte dieses Verfahren beim Product des Versuches Nro. I. Das spec. Gew. der Krystalle betrug bei 19° 3,542, also fast das des oben angeführten rothen Spinells.

Analyse. Ich analysirte diese blauen Krystalle; zu diesem Zwecke verwendete ich 0,381 Grm. Pulver derselben, das durch Reiben in einem Stahlmörser, nachheriges Schlemmen und Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure, um das Eisen zu entfernen, dargestellt worden war. Dasselbe wurde mit 2 Grm. krystallisirten schwefelsauren Kali's aufgeschlossen, zu dem man einige Tropfen Schwefelsäure setzte. Nach einstündigem Schmelzen in einem Tiegel wurde die Masse mit Wasser behandelt, wobei sich Alles löste. Die Trennung der Thonerde und der Talkerde geschah auf dieselbe Weise wie bei der Analyse des rothen Spinells. Es bedurfte eines dreimaligen Behandelns mit Ammoniak, Chlorwasserstoffsäure und Kali, um beide Körper vollständig zu trennen. Das Kobaltoxyd fand sich fast ganz in den ammoniakalischen Flüssigkeiten, welche die Talkerde enthielten, es wurde von denselben durch Ammoniumsulfhydrat abgeschieden und als Oxyd bestimmt. Die Talkerde wurde darauf durch phosphorsaures Ammoniak gefällt und die Thonerde aus ihrer Lösung in Kali auf die gewöhnliche Weise abgeschieden. Nach dem Glühen zeigte dieselbe eine sehr schwache blaue Färbung, was die Gegenwart einer Spur von Kobalt verrieth.

Die Resultate der Analyse waren folgende:

		Sauerstoff.	Verhältn. d. Sauerst.	
Thonerde	73,2	34,2		3
Talkerde	26,0	10,4	10,8	1.
Kobaltoxyd	1,7	0,4		

Diese Zusammensetzung führt zu der Formel des Spinells:

$$Al_2 O_3 (Mg O, Co O).$$

Die durch die Versuche Nro. II und Nro. III erhaltenen Krystalle wurden nicht analysirt, es blieb aber nicht der geringste Zweifel über ihre Natur übrig. Das Kobaltoxyd ist in diesen Verbindungen ausserordentlich färbend, da die bei dem Versuche Nro. III erhaltenen Krystalle, die noch sehr stark gefärbt sind, nicht mehr als 4 Tausendstel Kobaltoxydul enthalten. Dieses geringe Verhältniss an Kobaltoxyd scheint die Krystallbildung befördert zu haben. Die Krystalle des blauen Spinells, die bei

Digitized by Google

den vorstehenden drei Versuchen erhalten wurden, sind gewöhnlich schon mit blossem Auge erkennbar; die rosenfarbenen Krystalle, obgleich ebenfalls sehr deutlich, sind fast alle zu klein, um auf andere Weise als mittelst der Loupe erkannt zu werden.

Pleonast (schwarzer Spinell).

Es ist bekannt, dass in dem Pleonast ein Theil der Talkerde durch eine äquivalente Menge Eisenoxydul ersetzt ist. Ich versuchte eine analoge Verbindung zu erzeugen, indem ich

Thonerde	4,45 Grm.
Talkerde	1,60 „
Eisenoxydul	0,64 „
geschmolzene Borsäure	4,00 „

zusammen mischte.

Nach dem Schmelzen stellte das Gemenge eine schwarze, auf der Oberfläche krystallinische Masse dar, die an den Rändern in den Höhlungen reguläre octaëdrische Krystalle zeigte, deren Form mit der Loupe wahrgenommen werden konnte. Unter der krystallinischen Schicht fand sich, eben so wie bei den vorhergehenden Versuchen, eine steinartige, etwas blasige Masse ohne Krystalle, die aus borsaurer Thonerde, Talkerde und Eisenoxydul bestand, deren Säure sich nicht verflüchtigt hatte.

Die schwarzen Krystalle ritzen den Quarz stark. Ich habe nicht versucht, diese Krystalle von der übrigen Masse zu trennen, ohne Zweifel würde dasselbe auf gleichem Wege, wie bei dem rothen und blauen Spinell, bewerkstelligt worden sein.

Farbloser Spinell.

Zu diesem Versuche mengte ich:

Thonerde	6,00 Grm.
Talkerde	2,50 „
kohlensauren Kalk	1,00 „
geschmolzene Borsäure	6,00 „

Das Gemenge stellte, als es aus dem Ofen kam, eine weisse Masse dar, deren mittlerer Theil steinartig war, während sich an den Rändern mehrere Höhlungen zeigten, in welchen man, selbst mit blossem Auge, reguläre octaëdrische, völlig durchsichtige und farblose Krystalle unterschied; diese Krystalle ritzen Quarz. Sie ähneln also, die Farbe ausgenommen, den Producten der vorhergehenden Versuche.

Digitized by Google

Chrysoberyll.

Der Chrysoberyll besteht nach den Analysen von Awdejew und Damour aus thonsaurer Beryllerde, deren Formel

$$Al_2 O_3, Gl O$$

der des Spinells ähnlich ist. Diese Mineralien sind aber nicht isomorph, da der Chrysoberyll in dem Systeme des geraden rhombischen Prisma krystallisirt. Die Härte des Chrysoberylls wird durch die Zahl 8,5 ausgedrückt; derselbe ritzt Topas. Das spec. Gew. der brasilianischen Krystalle wurde von Awdejew bestimmt, es betrug 3,733.

Die von mir angewendeten Verhältnisse, um diese Species zu erzeugen, sind folgende:

Ein wenig eisenhaltige Thonerde	6,00 Grm.
Beryllerde	1,62 „
geschmolzene Borsäure	5,00 „

Das Gemisch wurde in den Porcellanofen gebracht. Der Gewichtsverlust betrug 4,53. Es war also in der Substanz nur 0,47 Borsäure geblieben, vorausgesetzt, dass sich weder Thonerde noch Beryllerde verflüchtigt hatte, was übrigens wahrscheinlich ist.

Die ganze Oberfläche, nach dem Brande, war rauh und mit krystallinischen Auswüchsen bedeckt. Beim Losmachen vom Platinbleche fanden sich in der Masse viele Höhlungen, welche Krystalle enthielten. Nur der mittlere Theil des Kuchens hatte das steinartige Aussehen beibehalten.

Die Masse besitzt die Härte des Chrysoberylls, sie ritzt stark den Quarz und ziemlich deutlich den Topas. Vor dem Löthrohr ist sie völlig unschmelzbar. Ich isolirte die Krystalle dadurch, dass ich den krystallinischen Theil, der mehr als drei Viertel der Masse betrug, zerkleinerte und denselben mit warmer concentrirter Schwefelsäure zu wiederholten Malen behandelte, bis die Säure weder Thonerde noch Beryllerde mehr aufnahm. Was nach dieser Behandlung übrig bleibt, besteht aus einem krystallinischen, sehr glänzenden Pulver, das unter dem Mikroskop, bei 40—45facher Vergrösserung, durchsichtige und sehr deutliche Krystalle zeigte.

Diese Krystalle scheinen genau dieselbe Form zu haben wie gewisse Krystalle der brasilianischen Varietät.

Die Figur, welche Descloizeaux in d. *Ann. de Chim. XIII,*

Digitized by Google

p. 329 gegeben hat, entspricht genau der Form der künstlichen Krystalle.

Das spec. Gew. beider nähert sich gleichfalls. Als ich zu drei verschiedenen Malen 0,960 Grm. der mit Schwefelsäure gereinigten Krystalle wog, erhielt ich für das spec. Gew. die Zahlen 3,720, 3,736 und 3,727. Weiter oben gab ich an, dass Awdejew 3,733 für das spec. Gew. des Chrysoberylls erhielt; beide Bestimmungen sind demnach identisch.

Um auf die vollständigste Weise die Identität dieser Krystalle mit den natürlichen Krystallen zu beweisen, analysirte ich 0,704 des in einem Stahlmörser geriebenen und mit Chlorwasserstoffsäure gereinigten Pulvers. Dasselbe wurde 2 Stunden lang in der Rothglühhitze in einem Platintiegel mit 5 Grammen schwefelsaurem Kali behandelt, zu dem man etwas Schwefelsäure gesetzt hatte. Nach dem Aufschliessen löste sich der grösste Theil vollständig in Wasser; die Auflösung wurde durch Aetzammoniak gefällt. Es entstand ein voluminöser Niederschlag, der auf dem Filter mit Chlorwasserstoffsäure übergossen und gelöst wurde. Man versetzte die chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit mit Kali im Ueberschusse, worauf sich Alles, bis auf einige Eisenoxydflocken, löste. Es wurde darauf filtrirt, die alkalische Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und längere Zeit hindurch gekocht, um die Beryllerde nach Gmelin's Methode abzuscheiden. Die Beryllerde wurde abfiltrirt und ausgewaschen; nach dem Glühen und Wägen wurde dieselbe in Säure gelöst, ich fand, dass sie sich vollständig in kohlensaurem Ammoniak löse.

Die Thonerde wurde aus der alkalischen Flüssigkeit mittelst Chlorwasserstoffsäure und Ammoniumsulfhydrat abgeschieden. Diese 0,704 Grm. der krystallisirten Substanz gaben auf 100 Theile:

Thonerde	80,25
Beryllerde	20,03
Eisenoxyd	0,14
	100,42.

Diese Verhältnisse entsprechen denen der Formel

$$Al_2 O_3, Gl O$$

vollkommen, welche giebt:

Thonerde	642	80,25
Beryllerde	158	19,75
		100,00.

Digitized by Google

Ich suchte endlich, durch Hrn. Biot's gütigen Rath unterstützt, darzuthun, ob sich die künstlichen Chrysoberyllkrystalle auf dieselbe Weise wie die natürlichen Krystalle gegen das polarisirte Licht verhielten. Einige dieser Krystalle wurden in eine, zwischen zwei Gläsern enthaltene dünne Schicht Wasser gebracht und unter das Objectiv eines Mikroskops zwischen zwei Nicol'sche Prismen gestellt. Als die Hauptschnitte der zwei Nicol'schen Prismen unter sich perpendicular waren, so erschien das Feld des Mikroskops dunkel; die Chrysoberyllkrystalle aber zeigten sich hell auf dem dunklen Grunde, was schon das Einwirken auf die Polarisationsebene der leuchtenden Strahlen zeigte. Durch Dazwischenbringen einer dünnen Schicht eines Gipsblättchens erschien das Gesichtsfeld violettblau, die Krystalle darauf aber grün oder roth, je nach ihrer Lage. Dieser Umstand stellte ihre krystallinische Constitution noch fester, als durch directe Einwirkung auf einen weissen Lichtstrahl.

Ganz auf dieselbe Weise, wie nach dem beschriebenen Processe, stellte ich mehrere andere Aluminate dar.

Thonsaure Talkerde. Um diese Verbindung zu erhalten, wurden

Thonerde	3,30 Grm.
Manganoxydul	2,27 „
geschmolzene Borsäure	2,25 „

mit einander gemengt. Die Thonerde und das Manganoxydul waren in dem durch die Formel

$$Al_2 O_3, Mn O$$

ausgedrückten Verhältnisse.

Ich erhielt nach dem Schmelzen eine braunschwarze, blasige Masse, welche in den Höhlungen breite Schuppen zeigte, von denen die dünnen braun und durchsichtig, die von einer gewissen Dicke aber vollkommen schwarz waren. Diese krystallisirten Schuppen scheinen dem regulären Systeme anzugehören, denn man unterscheidet an verschiedenen Puncten gleichseitige Dreiecke und alle Streifen, die man auf den Schuppen bemerkt, kreuzen sich unter einem Winkel von 60 oder 120 Graden. Der schuppige Theil ritzt Quarz. Es ist wahrscheinlich, dass derselbe den Mangan-Spinell $Al_2 O_3$, Mn O bildet, der bis jetzt noch nicht im Mineralreiche angetroffen worden ist.

Digitized by Google

Thonsaures Eisenoxydul. Ich erhielt diese Verbindung dadurch, dass ich

Thonerde	3,30 Grm.
Eisenoxyd	2,57 „
geschmolzene Borsäure	2,50 „

mit einander mengte.

Die Oberfläche dieser Masse war fast gänzlich von durchkreuzten, hellbraunen, durchsichtigen oder mindestens stark durchscheinenden Krystallen bedeckt, die ebenfalls deutlich gleichseitige Dreiecke zeigen. Diese Schuppen ähneln den bei dem vorigen Versuche erhaltenen, sie ritzen stark den Quarz. Unter den Krystallen befindet sich eine bräunliche, harzähnliche, wenig harte Masse, die aus borsaurer Thonerde und borsaurem Eisenoxydul besteht.

Das thonsaure Eisenoxydul, $Al_2 O_2$, Fe O, wurde neuerdings in der Natur von Zippe gefunden und mit dem Namen *Hercinit* belegt.

Unter dem Namen *Dysluit* kennt man ein von Sterling in Neu-Jersey kommendes Mineral, welches in regulären Octaëdern krystallisirt und das man als eine Verbindung von thonsaurem Eisenoxydul, Manganoxydul und Zinkoxyd betrachtet.

Seine Härte ist bedeutend geringer als die des Spinells, sie variirt zwischen 4,5 und 5, während die Härte der isolirten Eisen- und Manganaluminate 8 beträgt. Diese eigenthümliche Anomalie lässt wünschen, die Zusammensetzung des Dysluits genauer zu untersuchen, um seinen Platz in der Classification zu bestimmen.

Thonsaures Kobaltoxyd. Es wurden

Thonerde	3,30 Grm.
Kobaltoxyd	2,40 „
geschmolzene Borsäure	2,25 „

mit einander gemengt. Das Gemenge wurde auf ein Platinblech, darauf in eine Porcellankapsel gebracht und in einem Porcellanofen erhitzt. Nach dem Brennen war das Platinblech mit Krystallen bedeckt, die so dunkelblau waren, dass sie fast schwarz erschienen. Diese Krystalle waren reguläre Octaëder ohne Modification. Ihre Härte war fast die des Quarzes, den sie etwas, aber nur schwierig ritzen; sie sind weit weniger hart als die vorhergehenden Verbindungen.

Das Kobaltoxyd und die Thonerde waren in den Verhält-

Digitized by Google

nissen wie in der Verbindung $Al_2 O_3$, Co O gemengt; es unterliegt keinem Zweifel, dass die erzeugten octaëdrischen Krystalle dieselbe Zusammensetzung haben.

Thonsaurer Kalk. Um dieses Product zu erhalten, mengte ich:

Thonerde	5 Grm.
kohlensauren Kalk	5 „
geschmolzene Borsäure	5 „

Thonerde und kohlensaurer Kalk sind in der Masse nahe in demselben Verhältnisse als ihre Aequivalente (642 : 625).

Die Masse zeigte nach dem Brennen an den Rändern breite Krystallschuppen, die ihrer Form nach den bei den Mangan- und Eisenaluminaten angeführten ähnlich waren; sie scheinen dem regulären Systeme anzugehören, ihre Härte ist dieselbe wie die der anderen Spinelle. Sie ritzen den Quarz mit Leichtigkeit.

Diese Schuppen bilden wahrscheinlich den Kalk-Spinell.

Thonsaurer Baryt. Um diese Verbindung darzustellen, mengte ich:

Thonerde	5 Grm.
kohlensauren Baryt	10 „
geschmolzene Borsäure	5 „

Die Thonerde und der kohlensaure Baryt sind in der Masse fast in denselben Verhältnissen wie ihre Aequivalente (642 und 1231) enthalten.

Das erhaltene Product stellte nach dem Brande eine vollkommen glatte Schicht auf dem Platinbleche dar. Sie war durchsichtig, farblos und von vielem Glanze, mit Sprüngen nach allen Richtungen durchzogen. Die Oberfläche ist ununterbrochen, man bemerkt auf ihr nicht, wie bei dem thonsauren Kalk, Eisenoxydul und Manganoxydul, Streifen, die durch ihre Kreuzungswinkel das Krystallsystem der Schuppen anzeigen. Man kann sich jedoch leicht überzeugen, dass diese Oberfläche krystallisirt ist. Wenn man das Stück zerbricht, so bemerkt man, dass dessen ganze Oberfläche mit sehr dünnen Schuppen bedeckt ist, die sich leicht von der darunter befindlichen glasigen Masse abtrennen lassen. Diese Schuppen sind vollkommen durchsichtig und von grosser Härte; sie ritzen Quarz und selbst Topas. Die darunter befindliche glasige und glänzende Masse ritzt Quarz nicht.

Diese durchsichtigen und so harten Schuppen wirken auf das polarisirte Licht auf ähnliche Weise wie die Chrysoberyll-

Digitized by Google

krystalle, nur ist die Wirkung weit energischer. Ihre Wirkungsart zeigt, dass sie aus gruppirten Massen bestehen, auf welchen man einige Verlängerungen von deutlichen Krystallen bemerkt, deren Form von dem regulären Systeme abweicht; dieses Resultat unterscheidet sie von anderen Aluminaten.

Chromite.

Nach der oben beschriebenen Methode lassen sich verschiedene Verbindungen des Chromsesquioxydes mit den Basen erzeugen. Bis jetzt fand man in der Natur nur eine einzige dieser Verbindungen, die das einzige wichtige Chromerz, den Chromeisenstein, bildet.

Die Mineralogen sind über die wahre Constitution des Chromeisensteins noch nicht vollkommen einig. Die Krystallisation dieses Minerales, das man, obschon selten, in regulären Octaëdern findet, nähert dasselbe den Spinellen. Seine Zusammensetzung ist immer ziemlich complicirt, man findet in demselben Talkerde, Thonerde mit Chrom- und Eisenoxyd und zuweilen selbst, aber nur in den compacten Varietäten, Kieselerde. Wenn man die Thonerde mit dem Chromoxyde, die Talkerde mit dem als Oxydul angenommenen Eisen verbunden betrachtet, so führen die Analysen Abich's zu der Formel:

$$(Cr_2 O_3, Al_2 O_3), (Fe O, Mg O),$$

der des Spinells entsprechend. Die Versuche, deren Resultate ich nun erwähnen will, bestätigen die Analogie zwischen der Formel des Spinells und der des Chromeisensteins; hoffentlich werden dadurch die letzten Zweifel über die wahre Zusammensetzung der letzteren Species verschwinden. Ich stellte in der That Chromeisen dar, das weder Talkerde noch Thonerde enthielt und doch alle äusseren Kennzeichen der Verbindungen hatte, in denen diese Basen verbunden oder isolirt vorkommen. Ich gehe nun zu den Details dieser Versuche über. Ich mengte:

	Nro. I.	Nro. II.	Nro. III.
Grünes Chromoxyd	7,50	5,00	5,00
Thonerde	1,60	—	—
Eisenoxyd	3,00	2,50	3,00
Talkerde	1,10	0,55	—
Borsäure	8,00	6,00	8,00
Weinsäure *)	1,50	1,00	1,00.

*) Die Weinsäure dient dazu, das Eisenoxyd zu reduciren.

Digitized by Google

Diese drei Mengungen wurden auf Platinbleche gebracht und der stärksten Hitze der Porcellanöfen ausgesetzt.

Nro. I gab eine schwarze Masse, deren Oberfläche ungleich und mit Höhlungen angefüllt war. Auf der ganzen Oberfläche waren eine Menge glänzender Puncte zu bemerken, die unter dem Mikroskope aus regulären Octaëdern, ohne Modification, bestanden. Ihre Härte ist fast dieselbe wie die des Quarzes, sie ritzen denselben, indess nur schwierig. Die Masse enthält einige Körner, die vom Magnet angezogen werden; durch Sieden mit Chlorwasserstoffsäure und Königswasser wird dieselbe kaum angegriffen. Die Flüssigkeit enthält nur etwas Eisen, Thonerde und Talkerde ohne Chromoxyd. Wenn man die Masse zu wiederholten Malen mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure behandelt, die überschüssige Säure durch Erhitzen vertreibt und dann mit siedendem Wasser behandelt, so lösen sich Chrom, Eisen, Thonerde und Talkerde; der Rückstand ist schwarz, krystallinisch und unterscheidet sich durch sein Aussehen durchaus nicht von der unangegriffenen Substanz; er enthält keine Körner mehr, die vom Magnet angezogen werden. Die Einwirkung der Schwefelsäure ist übrigens ausserordentlich langsam; natürliches Chromeisen verhält sich mit Säuren ganz auf dieselbe Weise.

Das spec. Gew. der Substanz bestimmte ich an der durch ein dreimaliges Behandeln mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure gereinigten Masse; durch diese Behandlung hatte die Substanz 40 p. C. an Gewicht verloren, durch fernere Behandlung würde die Substanz noch mehr angegriffen worden sein. Das spec. Gewicht betrug 4,79; die Dichtigkeit der durch langes Sieden mit Königswasser gereinigten Substanz, wodurch dieselbe um 10 p. C. von ihrem Gewichte verlor, wurde bei 16° gefunden gleich 4,64.

Analyse. Ich stellte die Analyse mit 0,636 der Substanz an, deren Dichtigkeit 4,79 betragen hatte. Sie war 2 Stunden lang in einem Silbertiegel mit 4 Grammen reinem Kali und 1,50 Grm. salpetersaurem Kali erhitzt worden. Die Substanz wurde mit alkalischem Wasser behandelt (Flüssigkeit A) und der unlösliche Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure (Flüssigkeit B). Es blieb eine kleine Menge einer Substanz zurück, die zu wiederholten Malen mit Ammoniak gewaschen wurde, um das

Digitized by Google

Chlorsilber aufzulösen; was dann noch übrig blieb, war von brauner Farbe und wog nach dem Glühen 0,014 Grm.; dieser Rückstand bestand aus unangegriffenem Chromeisen. Es war demnach nur auf 0,622 Grm. Substanz analysirt worden.

Die Flüssigkeit A wurde mit Salpetersäure gesättigt, durch Ammoniak gefällt, die erhaltene Thonerde zu wiederholten Malen mit Ammoniak abgewaschen, um die möglicherweise mit fortgerissene Chromsäure zu entfernen. Nach dem Glühen jedoch zeigte sie eine grünliche Farbe, was von einer geringen Menge Chromoxyd herrührte. Ich überzeugte mich übrigens durch Schmelzen mit Salpeter, dass die Menge des Chroms eine nur unbedeutende war.

Die Flüssigkeit A wurde durch Ammoniak gefällt, mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und mit schwefliger Säure gekocht, es wurde dadurch die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt; darauf versetzte man die Flüssigkeit mit Ammoniak.

Die Flüssigkeit B, welche das Eisen und die Talkerde enthielt, wurde durch Ammoniak und die Talkerde in der abfiltrirten Flüssigkeit durch phosphorsaures Ammoniak gefällt. Der Eisenoxydniederschlag wurde nach dem Glühen und Wägen mit Chlorwasserstoffsäure aufgenommen, um darin Thonerde und Talkerde zu suchen, die möglicherweise mit niedergefallen waren; Thonerde fand sich nicht, wohl aber ein wenig Talkerde.

Die Resultate der Analyse sind:

		Sauerstoff.	
Chromoxyd *)	62,22	19,47	23,07
Thonerde	7,71	3,60	
Eisenoxydul	26,04	5,78	7,17
Talkerde	3,47	1,39	

Diese Resultate stimmen hinlänglich mit der Formel

$$(Cr_2\,O_3,\ Al_2\,O_3),\ (Fe\,O,\ Mg\,O)$$

überein.

Es ist aber bemerkenswerth, dass die Thonerde und Talkerde sich in der Substanz in weit geringern Antheilen befanden, als man es nach der Zusammensetzung des Gemenges Nro. I hätte vermuthen müssen.

Das Gemenge Nro. II gab eine Masse, welche dem äussern

*) Das Aequivalent des Chroms ist 328, des Eisens 350 und der Magnesia 250.

Digitized by Google

Ansehen nach vollkommen der vorhergehenden ähnlich war; sie schien gänzlich aus kleinen, schwarzen, glänzenden Krystallen zu bestehen, die unter dem Mikroskop als reguläre Octaëder erschienen. Chlorwasserstoffsäure greift dieselben nicht und selbst Schwefelsäure nur schwach an. Ihr Pulver ist schwarz und wird vom Magnet nicht angezogen. Vor dem Löthrohre verhält es sich dem Chromeisen ähnlich.

Das Gemenge Nro. III, das nur Chromoxyd, Eisenoxyd und Borsäure enthielt, gab nach dem Brennen eine schwarze, krystallinische, zerreibliche Substanz, welche 7,80 wog; diess beweist, dass die Borsäure fast vollständig verflüchtigt worden ist. Diese Substanz wird vom Magnete nicht angezogen. Chlorwasserstoffsäure nimmt beim Sieden nur Spuren von Eisenoxyd auf. Unter dem Mikroskop bemerkt man, dass die Substanz gänzlich aus octaëdrischen Krystallen besteht; dieselben sind aber so klein, dass man ihre Form kaum bei 40—45facher Vergrösserung unterscheiden kann.

Das spec. Gew. der längere Zeit hindurch mit Chlorwasserstoffsäure gekochten Substanz betrug 4,97.

0,858 der Substanz wurden analysirt und mit 5 Grammen Kali und 1,50 Grm. Salpeter zusammengeschmolzen; man erhielt:

Eisenoxyd	40,1
Chromoxyd	62,8
	102,9.

Das Eisenoxyd auf Oxydul berechnet, giebt:

		Sauerstoff.
Eisenoxydul	36,1	8,01
Chromoxyd	62,8	19,65
	98,9.	

Diese Zusammensetzung entfernt sich beträchtlich von derjenigen, welche der Formel

$$Cr_2 O_3, Fe O$$

entspricht; diese würde geben:

Chromoxyd	956,0	68,0
Eisenoxydul	450,0	32,0
	1406,0	100,0.

Es ist nothwendig anzunehmen, dass sich ein Theil des Eisens als dem Chromoxyd isomorphes Oxyd darin befinde.

Digitized by Google

Berechnet man nach dieser Annahme die Resultate der Analyse, so findet man:

Grünes Chromoxyd	62,8	19,65	21,00
Eisenoxyd	4,6	1,35	
Eisenoxydul	31,6	7,00	
	99,0.		

Das Eisenoxyd findet sich hier in den Krystallen des Chromeisens innig verbunden und nicht in einer getrennten Verbindung mit einem Theil des Eisenoxyduls, da die Substanz durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure durchaus nicht angegriffen wird und auch übrigens keine Theilchen, die vom Magnete angezogen werden, enthält.

Aus Vorstehendem geht hervor, dass man auf künstlichem Wege verschiedene Verbindungen darstellen kann, die alle mineralogischen und chemischen Kennzeichen des Chromeisensteins an sich tragen. Das spec. Gew. allein variirt nach der chemischen Zusammensetzung des Productes, es nimmt in dem Verhältnisse zu, als sich die Zusammensetzung der Formel

$$Cr_2 O_3, Fe O$$

nähert.

Die letzte von mir dargestellte Verbindung, deren Formel ist:

$$(Cr_2 O_3, Fe_2 O_3) Fe O,$$

stellt den Uebergang vom Chromeisen zum Magneteisenstein dar, während die thonerde- und kalkerdehaltigen Varietäten den Uebergang zwischen dieser Species und dem Spinell bilden. Diese Versuche werden hoffentlich jeden Zweifel der Mineralogen über den wirklichen Platz des Chromeisensteins in der Classification der Specien zu heben im Stande sein.

Auf dieselbe Weise, durch welche ich die Chromeisenverbindung erhielt, gelang es mir, andere Chromite zu erzeugen.

Talkerdechromit. Diese Verbindung erhält man leicht, indem man

Grünes Chromoxyd	4,00
Talkerde	1,20
geschmolzene Borsäure	4,00

mit einander mengt. Nach dem Brennen im Porcellanofen zeigte sich die Masse als aus kleinen, dunkelgrünen, wenig zusammenhängenden Krystallen bestehend, die sich leicht vom Platinbleche loslösten. Das Gewicht dieser Krystalle betrug nur

Digitized by Google

5,15 Grm., was beweist, dass sich die Borsäure fast vollständig verflüchtigt hatte.

Die Krystalle, unter dem Mikroskop geprüft, bestanden aus regulären, vollkommen deutlichen, nicht modificirten Octaëdern.

Sie ritzen Glas, aber nicht Quarz. Behandelt man die grüne Substanz mit concentrirter, warmer Chlorwasserstoffsäure, so löst sich eine beträchtliche Menge Talkerde, aber kein Chromoxyd auf; eine zweite Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure löst nichts mehr auf und die übrigbleibenden Krystalle sind vollständig unangreifbar, selbst durch concentrirte, siedende Schwefelsäure.

Das spec. Gew. der gereinigten Krystalle betrug 4,415 bei einer Temperatur von 16°.

Analyse. 0,556 der durch Chlorwasserstoffsäure gereinigten und in ein unfühlbares Pulver verwandelten Krystalle wurden in einem Silbertiegel mit 4 Grm. reinem Aetzkali und 1,50 Grm. salpetersaurem Kali geschmolzen. Die Analyse geschah übrigens wie in den vorhergehenden Fällen; die Resultate sind:

Chromoxyd	80,55
Talkerde	20,52
	101,07.

Die Resultate der Analyse stimmen mit der Formel

$$Cr_2 O_3, Mg O$$

überein, die geben würde:

Grünes Chromoxyd	956	79,3
Talkerde	250	20,7
	1206	100,0.

Das Talkerdechromit ist als ein Spinell zu betrachten, in welchem die Thonerde durch Chromoxyd ersetzt ist. Seine Form und seine Zusammensetzung nähern sich gleichfalls dem Chromeisenstein und geben der von uns angenommenen Formel dieser Species eine neue Stütze.

Das Talkerdechromit wurde bis jetzt noch nicht im Mineralreiche gefunden, es scheint mir aber sehr wahrscheinlich, dass es gelingen wird, die Existenz desselben nachzuweisen. In der That weiss man, dass der Chromeisenstein sich fast immer in Adern und Nestern im Serpentin und Speckstein findet, die immer sehr talkerdereich sind. Ferner ist es bekannt, dass der Serpentin immer eine beträchtliche Menge Chromoxyd enthält,

Digitized by Google

und es ist sehr wahrscheinlich, dass sich das Chrom darin als Talkerdechromit befindet. Dem Aussehen nach könnte man das Talkerdechromit mit dem grünen Spinell verwechseln, die Härte des letzteren Minerals ist aber viel beträchtlicher und das spec. Gew. geringer als das des Talkerdechromits.

Manganchromit. Als ich

Grünes Chromoxyd	3,00 Grm.
Manganoxydul	1,60 „
geschmolzene Borsäure	5,00 „

mit einander erhitzte, erhielt ich eine schwarze, krystallinische Masse, die vollständig dem Chromeisenstein glich und in der man unter dem Mikroskop ein Haufwerk kleiner regulärer Octaëder bemerkt. Ich habe die Krystalle nicht näher untersucht, sehr wahrscheinlich sind sie dem Eisenchromit und Talkerdechromit analog.

Als ich

Chromoxyd	4 Grm.
kohlensauren Kalk	3 „
geschmolzene Borsäure	5 „

zusammen erhitzte, erhielt ich eine geschmolzene, dunkelgrüne Masse, die stark den Quarz und deutlich den Topas ritzt.

Diese Masse, wenn sie mit verdünnter Salpetersäure behandelt wird, zerfällt vollständig und giebt einen krystallinischen Sand. Die Flüssigkeit enthält Borsäure und Kalk und keine Spur von Chrom. Die durch Salpetersäure unangreifbaren Krystalle waren dunkelgrün. Unter dem Mikroskop erscheinen sie fast cubisch; eine dreieckige, gleichseitige Abstumpfung, die sich nur auf zwei gegenüberstehenden Ecken findet, zeigt an, dass dieselben dem rhomboïdischen Systeme angehören.

Das Pulver derselben ist schön grün, ihr spec. Gew. 5,215 ist identisch mit dem des von Wöhler durch Zersetzung des Chromchlorides dargestellten Chromoxydes. Wenn man die Substanz im Silbertiegel mit Salpeter und Kali zusammenschmilzt, so erhält man eine gelbe, in Wasser gänzlich lösliche Masse; diese Krystalle sind also Chromoxyd, das unter einer der Formen des Korunds *), dem Rhomboëder, vorkommt.

Das Chromoxyd war inmitten der geschmolzenen Masse des

*) Es ist bekannt, dass der Winkel des Korundrhomboëders einem rechten Winkel nahe kommt (86,5°).

Digitized by Google

borsauren Kalkes krystallisirt, ohne auf denselben einzuwirken; dieser Umstand unterscheidet genau die Resultate des vorstehenden Versuches von denen des Eisenoxydes, Manganoxydules und der Talkerde.

Die zahlreichen, vorstehenden Beispiele zeigen, dass es durch Anwendung der Borsäure als Auflösungsmittel leicht ist, zahlreiche Mineralien der Spinellgruppe darzustellen; wir sehen selbst, dass vermittelst dieser Methode diese natürliche Familie vervollständigt werden kann, indem man verschiedene künstliche Verbindungen zufügt, die durch ihre Form und ihre chemischen und physikalischen Charaktere sich anschliessen. Auf diese Weise konnte ich um den Talkerdespinell die Aluminate des Eisens, Mangans, Kobalts, Kalkes, Barytes gruppiren und das Talkerde- und Manganchromit dem Chromeisenstein anschliessen. Man hat alle Ursache anzunehmen, dass eines Tages einige dieser Verbindungen in dem Mineralreiche werden angetroffen werden.

Andere Versuche, die ich noch nicht beendigen konnte, zeigen deutlich, dass es mittelst der Borsäure gelingen wird, mehrere Silicate darzustellen, die bei der Temperatur unserer Oefen unschmelzbar sind. Die einzigen, einigermaassen klaren Resultate, die ich in diesem Augenblicke anführen kann, betreffen den Smaragd und den Chrysolith.

Smaragdkrystallisation. Es wurden auf einem Platinbleche geschmolzen:

I.	Geschlemmter Smaragd vom Ural	2,27 Grm.
	geschmolzene Borsäure	1,25 „
II.	Geschlemmter Smaragd	5,00 Grm.
	geschmolzene Borsäure	2,00 „
	Chromoxyd	0,05 „

Das erste Gemisch gab eine steinige, gut geschmolzene Masse, deren Oberfläche eine grosse Anzahl kleiner, regelmässiger Sechsecke zeigte. Nur der mittlere Theil des Stückes zeigte auf der Oberfläche diese krystallinische Textur nicht.

Das zweite Gemisch gab eine schön grüne, aufgeblähte Masse, welche in den Höhlungen der Massen Spuren von Krystallen zeigte, die denen ähnlich sind, welche man an der

Digitized by Google

Oberfläche des Versuches Nro. I bemerkt. Die regulären Sechsecke lassen sich unter dem Mikroskope und selbst mit Hülfe einer Loupe deutlich erkennen.

Der Gewichtsverlust während des Brennens betrug 1,040 Grm., was beweist, dass fast die Hälfte der Borsäure verflüchtigt worden ist.

Chrysolithkrystallisation. Es ist bekannt, dass der Chrysolith wesentlich aus Kieselsäure und Talkerde besteht, die in solchen Verhältnissen verbunden sind, dass ein jeder der Bestandtheile dieselbe Menge Sauerstoff enthält. Bis jetzt kennt man keinen krystallisirten Chrysolith, der frei von Eisen wäre, das Eisenoxydul tritt in die Verbindung des Minerals als der Talkerde isomorphes Element ein.

Wenn der Chrysolith nur 8—10 p. C. Eisenoxyd enthält, so ist er vor dem Löthrohre unschmelzbar; öfters trifft man aber in den Schlacken der Hohöfen Krystalle, die dem Chrysolith isomorph sind und die wesentlich aus kieselsaurem Eisenoxydul (Si O, Fe O) bestehen; diese Species ist sehr leicht schmelzbar und leicht durch Schmelzen von Kieselerde und Eisenoxyd in geeigneten Verhältnissen zu erzeugen; die Unschmelzbarkeit der kieselsauren Talkerde erlaubt nicht, dasselbe Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung anzuwenden.

Man gelangt hingegen leicht zum Zwecke, wenn man sich der Borsäure bedient. Ich wendete folgende Verhältnisse an:

Kieselerde	2,00 Grm.
Talkerde	2,50 „
Eisenoxyd	0,30 „
geschmolzene Borsäure	4,00 „
Weinsäure	0,30 „

Das Gemenge wurde unter denselben Bedingungen, wie alle früheren, in den Ofen gebracht. Nach dem Brennen fand sich auf der Mitte des Platinbleches eine Masse durchsichtiger, gelbgrüner Krystalle, die an einander zu einem Bündel gruppirt waren. Diese Krystalle hatten die Form langer, sechsseitiger Prismen, deren Base durch eine schiefe Fläche ersetzt ist. Sie ritzen Glas, aber nicht Quarz, das Pulver derselben wird leicht von Chlorwasserstoffsäure unter Kieselerdeabsatz angegriffen. Die zur Trockne abgedampfte und mit absolutem Alkohol behandelte Lösung gab keine Spur von Borsäure. Vor dem Löthrohr sind diese Krystalle vollkommen unschmelzbar.

Digitized by Google

Alle diese Charaktere gehören dem Chrysolith an; setzen wir hinzu, dass die bezüglichen Verhältnisse von Kieselerde, Talkerde und Eisenoxyd, die das Gemenge bildeten, genau diejenigen der Verbindung:

$$Si\,O_3\ (Mg\,O,\ Fe\,O)$$

sind; da in den Krystallen keine Borsäure gefunden wurde, so lässt sich annehmen, dass dieselben die Zusammensetzung des Chrysoliths haben. Es bleibt mir nur noch übrig, die Identität der Form dieser Krystalle mit der der natürlich vorkommenden festzustellen und dieselben vollständig zu analysiren, die Zeit fehlte mir bis jetzt, diese Untersuchung zu beendigen*).

Wie dem auch sei, so geht doch deutlich aus den beiden angeführten Beispielen hervor, dass die Anwendung der Borsäure als Auflösungsmittel auch zur Erzeugung krystallisirter Silicate, die bei der Temperatur unserer Oefen unschmelzbar sind, angewendet werden kann. Ehe es aber gelingen wird, in jedem Falle deutliche Krystalle zu erhalten, bedarf es eines gründlichen Studiums und mehrerer Versuche. Das geeignetste Verhältniss für das Auflösungmittel, die Anwendung überschüssiger Kieselerde, oder eines Ueberschusses der einen oder der anderen Base, welche in die Verbindung eintreten sollen, sind wohl zu beachtende Bedingungen. Es ist bekannt, dass gewisse Salze nicht leicht aus reinem Wasser krystallisiren, einige derselben erzeugen nur Krystalle bei Gegenwart von überschüssiger Säure, andere bei Gegenwart von überschüssiger Base. Man hat alle Ursache anzunehmen, dass analoge Wirkungen mit der Borsäure als Lösungsmittel in bei sehr hoher Temperatur vorgenommenen Abdampfungen stattfinden.

Anwendung des Borax als Lösungsmittel.

Korundkrystallisation. Das einzige, für jetzt anzuführende Resultat der Anwendung des Borax bezieht sich auf die Krystallisation der Thonerde. Bekanntlich bildet die krystallisirte Thonerde den Korund, nach dem Diamant das härteste Mineral.

*) Seit Abfassung dieser Abhandlung stellte ich auf dieselbe Weise einen Chrysolith ohne Eisenoxyd Si O, Mg O in hellen, vollkommen ausgebildeten Krystallen dar, die mit den natürlich vorkommenden identisch sind.

Digitized by Google

Gaudin hatte schon eine Substanz von der Härte des Korunds dargestellt, indem er Thonerde vor dem Knallgasgebläse schmolz. Die von mir angewendete Methode ist wesentlich von der Gaudin's verschieden, sie erfordert nur eine Temperatur, wie man sie leicht bei unsern im Grossen ausgeführten metallurgischen Processen erzeugt.

Ich versuchte anfänglich, Thonerde durch Anwendung von Borsäure und Befolgung genau desselben Verfahrens, wie früher angegeben wurde, zum Krystallisiren zu bringen. Die Thonerde blieb stets pulverförmig und das Gewicht des Rückstandes bewies, dass sich die Gesammtmenge der Säure während des Versuches verflüchtigt hatte, selbst wenn man 3 — 4 Theile geschmolzene Borsäure auf einen Theil Thonerde anwendete. Die Verwandtschaft beider Körper scheint nicht hinlänglich zu sein, um die Borsäure bis zu der Temperatur zurückzuhalten, bei welcher die Thonerde inmitten der geschmolzenen Masse krystallisiren könnte.

Ich wendete darauf ein feuerbeständigeres Auflösungsmittel als die Borsäure, den Borax, an. Nach einigen fruchtlosen Versuchen, in welchen das Verhältniss des Borax augenscheinlich zu gering gewesen war, um die Masse vollständig zu schmelzen, wendete ich 4 Theile geschmolzenen gepulverten Borax auf 1 Theil Thonerde an. Das Gemenge, zu welchem ich $\frac{1}{100}$ des Gewichtes der Thonerde an Chromoxyd zugesetzt hatte, wurde auf einem Platinblech in ein offenes Gefäss gebracht und der Temperatur eines der Züge eines Porcellanofens ausgesetzt. Das Product dieser Operation besteht aus einer grossen Anzahl kleiner, durchsichtiger, schön rubinrother Krystalle, die in einer glasigen Masse zerstreut sind. Diese Substanz ritzt Topas, ihre Härte lässt sich demnach mit der des Korunds vergleichen. Die Krystalle lassen sich von der glasigen Masse dadurch trennen, dass man letztere mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bei 70 — 80° digerirt; auf diese Weise wird die Borsäure, Natron und Thonerde aufgelöst. Die kleinen rothen Krystalle trennen sich ab, sie werden von den Säuren durchaus nicht angegriffen. Die ausgebildetsten Krystalle sind diejenigen, die am Platinbleche anhaften. Bei 40 — 45facher Vergrösserung kann man leicht unter dem Mikroskope ihre Form erkennen; die meisten der Krystalle

Digitized by Google

zeigen ein Rhomboëder, das bekanntlich eine der Formen ist, in welchen sich der Saphir findet.

Die krystallographischen Kennzeichen beweisen hinlänglich, dass die in Rede stehenden Krystalle mit dem Saphir der Mineralogen identisch sind.

Die in dieser Abhandlung angeführten Thatsachen zeigen bei einer grossen Anzahl von Beispielen die Krystallisationsmethode, die sich auf Anwendung eines bei hoher Temperatur flüchtigen Auflösungsmittels gründet. Der Gegenstand ist aber nur angeregt und erfordert eine lange Reihe von Untersuchungen. Ich hoffe, dass diese Methode die Chemie auf trocknem Wege mit einer grossen Anzahl neuer Verbindungen bereichern wird. Die schon ausgeführten Untersuchungen gestatten, eine Anzahl von Mineralien, von denen mehrere seltene und kostbare Steine sind, zur Zahl der chemischen Producte zu rechnen. Sie stellen ein Band mehr zwischen der Chemie und Mineralogie fest, deren Berührungspuncte schon so zahlreich sind. Sie werden nicht unnütz sein, um den Geologen in der Schätzung der Ursachen aufzuklären, die zur Bildung dieser oder jener Mineralspecies dienten. Indem ich zeigte, dass diese, bei der Temperatur unserer Oefen unschmelzbaren Mineralarten mit Hülfe eines Lösungsmittels bei einer weit geringeren Temperatur, als zu ihrem Schmelzen diente, krystallisiren konnten, kann man sich von ihrer Gegenwart in vielen Felsarten Rechenschaft geben, in welchen sie mit Mineralien von sehr verschiedener Schmelzbarkeit verbunden sind. Ich will keineswegs behaupten, dass die Borsäure oder die borsauren Salze in allen Fällen das natürliche Lösungsmittel gewesen sei, um die Krystallisation dieser Arten zu bewirken, ich kann mir jedoch die Bemerkung nicht versagen, dass es Orte giebt, an welchen die Borsäure, durch Gasarten und Wasserdämpfe bei hoher Temperatur mit fortgerissen, aus der Erde sich entwickelt. Jedermann kennt die Lagunen Toscana's, die jährlich mehr als 500,000 Kilogramme Borsäure in den Handel liefern. Die Borsäureentwickelung steht augenscheinlich mit den vulcanischen Erscheinungen in Beziehung. Das Innere des Vulcanokraters hat selbst krystallisirte Borsäure geliefert. Seen, die Borax aufgelöst enthalten, existiren auf der

Digitized by Google

Erde an vielen Puncten und Alles führt zu der Annahme, dass die Borsäure durch mehr oder minder analoge Ursachen, wie diejenigen, welche die Suffioni Toscana's erzeugen, in dieselben gebracht wurde. Gewiss ist es nicht zu kühn, diese grossen Naturerscheinungen dem, was sich in den vorstehenden Versuchen ereignet, zu vergleichen und anzunehmen, dass die fortwährende Borsäureentwickelung, unter dem Einflusse eines Stromes von Gas und Wasserdampf im Innern der Erde, von der Bildung krystallisirter Mineralarten begleitet ist, die durch Erdumwälzungen vielleicht eines Tages an die Oberfläche kommen werden. Ich verweile nicht länger bei diesem Gegenstand, der übrigens eine ganz natürliche Folge der Resultate meiner Arbeit ist.

Ich endige meine Abhandlung mit der Frage, ob es einst gelingen wird, die Edelsteine, mit denen ich mich beschäftigte, wie Spinell, Chrysoberyll und Korund, in einem solchen Maassstabe zu erzeugen, um daraus Vortheil ziehen zu können. Ich bemerke, dass alle meine Versuche in einem Porcellanofen angestellt wurden, in welchem die Temperatur allmählig die Weissglühhitze erreicht und das Feuer genau dann erlischt, wenn die Temperatur eine gewisse Grenze erreicht hat. Das Abdampfen der Borsäure kann nur während der letzten 5 — 6 Stunden vor sich gegangen sein, auch wendete ich zu allen meinen Versuchen nur einige Grammen Substanz an. Man kann annehmen, dass, wenn man eine beträchtlichere Menge Substanz anwendet und das Abdampfen des Auflösungsmittels in einem Apparat vornimmt, der lange Zeit bei einer hohen Temperatur erhalten wird, wie z. B. in den Eisengiessereien, Krystalle von grösserem Volumen erzeugt werden; diese Voraussetzung stimmt mit allen Analogien. Der Versuch ist leicht und ohne Mühe auszuführen, es ist mir aber die Gelegenheit, ihn auszuführen, für jetzt nicht gegeben, und die Resultate, welche auch dieselben sein mögen, werden das theoretische Interesse nicht erweitern, das sich an diese Arbeit knüpft.

Digitized by Google

LXII.
Chemische Notizen.

Der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen wurden am 19. April von dem Hofrath Wöhler mehrere unter seiner Leitung ausgeführte chemische Untersuchungen vorgelegt, aus denen wir folgenden kurzen Auszug mittheilen:

I. *Ueber das sogenannte Terpentinölhydrat;* von Dr. C. List aus Göttingen. Diese Arbeit ist eine von dem Verf. zum Gegenstande seiner Inaugural-Dissertation benu'zte Monographie des längst bekannten, aus Terpentinöl durch Aufnahme der Elemente von Wasser gebildeten, regelmässig krystallisirten Körpers, der nach den übereinstimmenden Analysen mehrerer Chemiker nach der Formel C_{20} H_{22} O_6 zusammengesetzt ist und demnach als ein Hydrat vom Terpentinöl betrachtet werden könnte. Da aus allen seinen Eigenschaften und namentlich aus dem von dem Verf. selbst beobachteten Verhalten hervorgeht, dass diese Betrachtungsweise seiner Constitution eben so wenig richtig sein kann, wie die entsprechende vom Alkohol, so musste dem gemäss auch sein Name geändert werden. Der Verfasser nimmt dafür den von Berzelius in seinem 27. Jahresb. S. 440 vorgeschlagenen Namen *Terpin* an.

Das von dem Verf. zu seinen Versuchen benutzte Material war nach dem von Wiggers angegebenen Verfahren durch längere Berührung von Terpentinöl mit einem Gemische von Salpetersäure und Alkohol dargestellt worden*). Es wurde dadurch im Verlauf von einigen Monaten mehr als ein Pfund erhalten. Die Krystalle des Terpins sind orthorhombische Prismen von 102° 16′ und 77° 14′, zugespitzt durch Flächen des primären Rhombenoctaëders, deren Neigung gegen die Prismenflächen 127° 2′ 26″ beträgt. Gewöhnlich sind die grösseren Seitenkanten des Prisma's wie des Rhombenoctaëders durch schmale Flächen ersetzt. Nach den Flächen des Prisma's ist ein ausgezeichneter Blätterdurchgang vorhanden.

Das krystallisirte Terpin schmilzt beim Erhitzen unter Verlust von Wasser und die wasserfreie Verbindung erstarrt dann

*) Annal. der Chem. u. Pharm. LVII, S. 247.

Digitized by Google

zu einer milchweissen, krystallinischen Masse, die sehr rasch und unter bedeutender Ausdehnung aus der Luft wieder Wasser aufnimmt. Der Wasserverlust beim Schmelzen beträgt 2 Atome oder 9,464 Procent. Er findet auch schon bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure statt. Das wasserfreie Terpin, $C_{20}\,H_{20}\,O_4$, schmilzt bei 103° und erstarrt bei 91°. Geschieht die Abkühlung sehr rasch, so bleibt es weich, amorph, geht aber dann durch Berührung, durch Erwärmung, durch Feuchtigkeit in den krystallinischen Zustand zurück. Ueber den Schmelzpunct erhitzt, sublimirt es sich in langen, glänzenden Prismen, jedoch geschieht diess nicht in einem verschlossenen Raume, sondern es ist dabei ein fortfahrender Luftstrom erforderlich.

Aus der Zusammensetzung des Terpins können durch eine merkwürdige Einwirkung der Säuren 3 Aeq. Sauerstoff mit 3 Aeq. Wasserstoff in Form von Wasser ausgeschieden werden. Das hierdurch entstehende neue Product ist ein nach seinen Eigenschaften zur Classe der ätherischen Oele gehörender Körper, für welchen der Verf. den Namen *Terpinol* vorschlägt. Nach den damit angestellten, übereinstimmenden Analysen ist es nach der Formel $C_{20}\,H_{17}\,O$ zusammengesetzt. Es könnte also, nach der frühern Ansicht, als das einfachste Hydrat vom Terpentinöl betrachtet werden. Es entsteht durch Einwirkung der verschiedensten, selbst der schwächern Säuren auf Terpin. Mischt man zu der heissen Lösung desselben in Wasser einige Tropfen einer Säure und erhitzt bis nahe zum Sieden, so tritt eine milchige Trübung ein, indem die Flüssigkeit zugleich einen angenehmen Geruch bekommt, und unterwirft man sie der Destillation, so geht mit dem Wasser das ganze Terpin in Gestalt von ölförmigem Terpinol über. Ein Tropfen Schwefelsäure war hinreichend, um eine ganze Unze Terpin in Terpinol zu verwandeln.

Das Terpinol ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel von angenehmem Hyacinthengeruch, 0,852 spec. Gewicht und 168° Siedepunct. Es gelang nicht, weder durch Behandeln mit alkalischen Flüssigkeiten, noch durch langes Erhitzen bis zu 168° mit Wasser, dasselbe wieder rückwärts in Terpin zu verwandeln.

Die Bildung des Terpinols sieht ganz wie eine katalytische Wirkung aus, die Säure scheint nur durch ihren Contact zu wir-

Digitized by Google

ken, sie bleibt, was sie ist, und erstreckt ihre Wirkung auf unverhältnissmässig grosse, wie es scheint, unbegrenzt grosse Mengen von Terpin. Dennoch glaubt der Verfasser diese Erklärungsweise nicht annehmen zu dürfen, sondern hält es für wahrscheinlich, dass diese Verwandlung auf der vorangehenden Bildung einer wieder höchst leicht zersetzbaren Säure-Verbindung beruhe, ähnlich dem Verhalten bei der Aetherbildung aus der Aethyloxydschwefelsäure. Es gelang freilich nicht, eine solche supponirte Verbindung mit einer Sauerstoffsäure darzustellen, dagegen spricht sehr für diese Ansicht das Verhalten der Chlorwasserstoffsäure. Leitet man sie gasförmig in Terpinpulver, so wird sie unter Erhitzung und unter Zergehen des letztern absorbirt. Beim Erkalten erstarrt die mit Gas vollständig gesättigte Masse in Folge der Ausscheidung von Krystallblättern, die durch Pressen und Umkrystallisiren aus kaltem Alkohol rein erhalten wurden. Dieser Körper bildet grosse, glänzende Krystallblätter, schmilzt bei 50°, riecht eigenthümlich und ist nach der Formel $C_{20}\,H_{18}\,Cl_2$ zusammengesetzt. Er könnte also als $C_{20}\,H_{17}\,Cl + H\,Cl$ betrachtet werden. In der That verwandelt er sich auch beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol vollständig in Chlorwasserstoffsäure und in Terpinol, ganz so, als ob er die dem Terpinol correspondirende Chlorverbindung enthielte, welche sich gerade auf mit 1 Aeq. Wasser in Terpinol verwandelt. Diese Ansicht wird auch dadurch unterstützt, dass er nicht blos aus dem Terpin, sondern eben so leicht auch aus dem Terpinol, indem man es mit Salzsäuregas sättigt, hervorgebracht werden kann. Er ist mit der krystallisirten Chlorwasserstoff-Verbindung des Citronenöls isomerisch, aber in den Eigenschaften bestimmt davon verschieden. Es gelang nicht, eine ähnliche Jodverbindung hervorzubringen. Terpin, mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erwärmt, wird in Terpinol verwandelt.

Wird das Terpin mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so wird aller Sauerstoff in Form von Wasser ausgeschieden und der Rest ist ein procentisch wie Terpentinöl zusammengesetztes Oel.

II. *Ueber das Vorkommen des Berberins in der Berberis- und Columbo-Wurzel*; von Dr. C. Bödeker aus Hannover. (Aus dessen Inaugural-Dissertation.) Die Wurzel von *Cocculus palmatus De C.*, die seit langer Zeit unter dem Na-

Digitized by Google

men Columbowurzel zum therapeutischen Gebrauche aus Ostindien in den Handel kommt, enthält bekanntlich einen noch wenig untersuchten, stickstofffreien Körper, das Columbin, welches der Verf. zum Gegenstande einer nähern Untersuchung zu machen beabsichtigte. Er fand, dass man bei der Darstellung dieses Körpers neben den farblosen Columbinkrystallen auch schön goldgelb gefärbte Krystalle erhält, die sich in heissem Kalkwasser leicht mit dunkelrother Farbe lösen, aus welcher Auflösung sich auf Zusatz von überschüssiger Chlorwasserstoffsäure hell goldgelbe Nadeln abscheiden, die sich in reinem Wasser leicht auflösen. Das Verhalten dieser Lösung ergab, dass die Krystalle die Chlorwasserstoff-Verbindung einer organischen Basis sein mussten.

Es wurde deshalb der fragliche Körper in grösserer Menge auf folgende Weise dargestellt: Die Columbowurzel wurde mit Alkohol von 70 p. C. warm ausgezogen, der Alkohol so viel wie möglich abdestillirt, und, nachdem sich eine gelbbraune krystallinische Masse von unreinem Columbin nach dreitägigem Stehen abgesetzt hatte, die überstehende Flüssigkeit, nebst der wässrigen Lösung, vom Abspülen des unreinen Columbins herrührend, im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit kochendem Weingeist von 80 p. C. ausgezogen und diese Lösung nochmals wie die vorige behandelt.

Der Rückstand wurde dann mit kochendem Wasser behandelt und die abfiltrirte Lösung mit Salzsäure stark versetzt. Der dadurch entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt und zwischen Papier gut ausgepresst. Wegen seiner Leichtlöslichkeit in reinem Wasser und Alkohol konnte er damit nicht ausgewaschen werden. Um ihn von freier anhängender Säure zu befreien, wurde er in Weingeist von 80 p. C. gelöst und aus dieser Lösung durch Aether gefällt. Das so erhaltene Salz war ein undeutlich krystallinisches, lebhaft gelbes Pulver von widerlich bitterem Geschmack. Die wässrige Lösung desselben gab mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Gerbsäure, chlorsaurem und chromsaurem Kali gelbe amorphe Niederschläge. Das trockne Salz entwickelte beim Erhitzen mit Natronkalk Ammoniak, die wässrige Lösung gab dagegen, mit Kali versetzt, kein Ammoniak.

Alle diese Erscheinungen deuteten darauf hin, dass die hier mit Chlorwasserstoff verbundene organische Basis entweder Berberin oder eine ihm sehr ähnliche sein musste. Mehrere mit

Digitized by Google

grosser Sorgfalt angestellte Analysen, deren Resultate mit den gewöhnlichen Schwankungen um die theoretischen Zahlen mit der bekannten Zusammensetzung des Berberins übereinstimmen, haben bewiesen, dass dieser Körper wirklich Berberin ist, dass also in der Wurzel unserer Berberis und in der Wurzel des ostindischen Cocculus dieselbe organische Basis erzeugt wird.

Von Seiten der Therapie dürfte dieser Umstand deshalb Beachtung verdienen, weil das Berberin in der Columbowurzel in beträchtlicher und zwar in grösserer Menge vorhanden ist als das Columbin. Während letzteres in Wasser fast unlöslich, in kaltem Weingeist nur wenig löslich ist, wird das Berberin von heissem Wasser und von Weingeist reichlich gelöst, so dass bei Anwendung eines wässrigen Auszuges der Columbo neben Stärke nur das Berberin, als wesentlich, in Betracht kommen kann.

Von Seiten der Phytochemie und Botanik dürfte diess Vorkommen des Berberins in Berberis und Cocculus noch besondere Beachtung verdienen, und zwar in doppelter Beziehung:

1. Die eigentlichen Alkaloïde, mit Ausnahme des Caffeïns, das indessen auch in seinem Verhalten von ihnen abweicht, zeigen sich in ihrer Verbreitung an gewisse Uebereinstimmungen in der formalen Entwickelung der Mutterpflanzen, an eine natürliche nahe Verwandtschaft derselben geknüpft. Ueber die richtige natürliche Stellung der Berberideen im Systeme sind die Botaniker noch getheilt in ihren Ansichten. Bartling stellt sie mit den Menispermeen, zu denen Cocculus gehört, zusammen und bildet aus diesen beiden Familien die Classe der Cocculinen. (*Ordines naturales plant. 1830, pag. 241.*) Hiermit stimmt die Erzeugung des nämlichen eigenthümlichen Pflanzenstoffes in Pflanzen beider Familien überein.

2. Die eigenthümlichen Pflanzenstoffe, zu denen auch die Alkaloïde gehören, sollen fast alle in sogenannten Milchsaftgefässen, niemals in der Pflanzenzelle vorkommen. (Schleiden, Grundzüge der Botanik, I, 196.) Die mikroskopische Untersuchung der Wurzeln von *Cocculus palmatus* und *Berberis vulgaris* ergab aber, dass in beiden das Berberin in den Verdikkungsschichten von Zellmembranen abgelagert ist.

In der Columbowurzel treten die goldgelben Verdickungsschichten hauptsächlich in dem Theile des parenchymatischen Gewebes auf, wo die Gefässbündel nach aussen zu sich verlie-

Digitized by Google

ren. Die so verdickten Zellen treten bald einzeln, bald zu 2—4 zwischen den fast farblosen übrigen auf; bisweilen erstrecken sich diese Verdickungsschichten über die ganze innere Membranfläche, meistens sind sie aber auf eine Seite derselben beschränkt. In diesem Theile der Wurzel findet sich in den Zellen auch nicht selten das Columbin in deutlichen, farblosen, geraden, rhombischen Prismen neben Stärke abgelagert. Dieselben goldgelben Verdickungsschichten finden sich in den Markstrahlenzellen und den Treppengefässen sehr stark und allgemein.

In der Wurzel von Berberis treten die ganz ähnlichen Verdickungsschichten auf; vorzüglich in den Gefässen und Holzzellen kommen sie noch viel reichlicher vor. Von farblosen Krystallen war hier aber nichts aufzufinden.

Das Berberin ist demnach in den beiden Wurzeln nicht in besonderen Milchsaftgefässen enthalten, sondern in den Zellen abgelagert.

In Betreff des Columbins reichte der kleine Vorrath zwar nicht aus, um über die Zusammensetzung desselben zu ganz entscheidenden Resultaten gelangen zu können. Das Mittel zweier Analysen ergab eine Zusammensetzung, die sich durch die Formel: $C_{14}H_8O_5$ ausdrücken lässt.

Aus der Art des Vorkommens von Columbin in der Columbowurzel wird es wahrscheinlich, dass seine Bildung im vegetabilischen Organismus der des Berberins vorausgeht; indem sich nämlich das Columbin nur in dem äusseren jüngeren Theile des parenchymatischen Gewebes findet, während man kaum noch etwas davon in dem Theile bemerkt, wo bereits Bildung von Gefässbündeln eingetreten ist.

Nimmt man an, dass die Basis durch die Mitwirkung von Ammoniak aus dem stickstofffreien Körper gebildet sei, so stellt sich eine beachtenswerthe Beziehung heraus zwischen Columbin und Berberin auf der einen, und Pikrotoxin und Menispermin auf der anderen Seite. Das basische Menispermin findet sich in den der reducirenden Wirkung des Sonnenlichtes ausgesetzten Schalen der Früchte von *Anamirta Cocculus W. et A.*, in den inneren Früchten das Pikrotoxin. Während hier die Bildung der Basis aus dem stickstofffreien Körper mit einem Desoxydationsprocesse verbunden wäre, würde sie in der vor dem Sonnenlicht geschützten Wurzel von *Cocculus palmatus* mit einem Oxydationsprocesse verbunden sein.

Digitized by Google

Man erhält die Zusammensetzung des Berberins, wenn man zu 3 Aequiv. Columbin und 1 Aeq. Ammoniak 3 Aeq. Sauerstoff zutreten und 9 Aeq. Wasser austreten lässt. Mit Versuchen in dieser Richtung ist der Verf. noch beschäftigt.

III. *Ueber die Eisencyanüre des Strychnins und Brucins;* von D. Brandis aus Bonn. Es ist dem Verfasser gelungen, die beiden Doppelcyanüre von Strychnin und Brucin darzustellen, welche dem gelben Kaliumeisencyanür und dem rothen Kaliumeisencyanid entsprechen. Die in dem Folgenden gegebenen Formeln sind durch wiederholte, wohl übereinstimmende Analysen gefunden worden*).

Das *Strychnineisencyanür* (2 Str $\dot{H}\ddot{C}y$ + Fe $\ddot{C}y$) + 8 $\dot{H}$ entsteht, wenn man die Lösung eines ganz neutralen Strychninsalzes und die Lösung von Kaliumeisencyanür, beide kalt gesättigt, mit einander vermischt, wobei sich die Verbindung in Gestalt eines aus fast farblosen Krystallnadeln bestehenden Niederschlags sogleich ausscheidet. Bei Anwendung verdünnterer Lösungen kann man sie in zolllangen Krystallnadeln erhalten. Es sind rechtwinklige, 4seitige Prismen, an den Enden durch zwei gegen die Kanten gerichtete Flächen zugeschärft. Sie sind blassgelb, in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich, löslicher in heissem. Bei 100° verliert das Salz 6 Aequiv. = 6,12 p. C. Wasser und fängt gleich darauf an unter Blausäure-Entwickelung zersetzt zu werden. Mit den Salzen von Eisen, Kupfer und Blei verhält es sich wie Kaliumeisencyanür. Wird seine Lösung zum Sieden erhitzt, so nimmt sie, unter Ausscheidung von krystallinischem Strychnin, eine dunkelgelbe Farbe an, und es krystallisirt dann das Strychnineisencyanid heraus.

Das *Strychnineisencyanid* (3 Str $\dot{H}\ddot{C}y$ + $\ddot{F}e\ddot{C}y_3$) + 12 $\dot{H}$ wird auf die eben erwähnte Weise, oder durch Vermischen der heiss gesättigten Lösungen von Strychninsalz und Kaliumeisencyanid, oder auch durch Kochen von Strychnin mit Berlinerblau und Wasser erhalten. Es bildet kleine, sehr schwer lösliche, lebhaft glänzende Prismen von goldgelber Farbe. Ueber Schwefelsäure im leeren Raum verliert es 3 Aeq. Wasser, bei 100° 6 Aeq. und bei 136° 8 Aequiv., dann fängt es an zersetzt und

*) Für das Strychnin die Formel: $C_{44}\ H_{24}\ \ddot{N}_2\ O_4$, für das Brucin die Formel: $C_{46}\ H_{26}\ \ddot{N}_2\ O_8$ zu Grunde gelegt.

Digitized by Google

grünlich zu werden, und bei 200° wird es schwarz. Erst bei längerem Sieden seiner Lösung wird es theilweise zersetzt. Mit Eisenoxydulsalzen giebt es richtiges Berlinerblau. Durch Kali und Ammoniak wird es, unter Ausscheidung von krystallisirtem Strychnin, zersetzt.

(Str $\dot{H}$ $\dot{C}y$ + $\dot{H}$ $\dot{C}y$ + 2 Fe $\dot{C}y$) + 5 $\dot{H}$. Eine nach dieser Formel zusammengesetzte, sonderbare Verbindung wird erhalten, wenn man zu einer Lösung von Strychnin in Alkohol eine Lösung von Wasserstoffeisencyanür in Alkohol mischt. Sie scheidet sich in Gestalt eines weissen, pulverigen Niederschlages aus, ist ganz amorph, in Alkohol und Wasser fast unlöslich und reagirt stark sauer. Unter 100° verliert sie 2 Aeq. Wasser, bei 100° zersetzt sie sich unter starker Blausäure-Entwickelung. Bei längerer Berührung mit Wasser, namentlich beim Erhitzen damit, zersetzt sie sich unter Abscheidung eines blauen Niederschlags, Entwickelung von Blausäure und Bildung von Strychnineisencyanid.

Es ist schwer zu sagen, wie eigentlich dieser Körper zusammengesetzt zu betrachten ist. Man könnte ihn als eine dem Wasserstoffeisencyanür analoge Verbindung betrachten = (Str $\dot{H}\dot{C}y$ + 2 Fe $\dot{C}y$) + $\dot{H}\dot{C}y$, die mit Basen sogenannte Tripelcyanüre hervorbringen müsste. Die in dieser Hinsicht angestellten Versuche zeigten, dass, wenn, wie es den Anschein hat, solche Verbindungen damit hervorgebracht werden können, diese jedenfalls sehr rasch veränderlich sind. Mit einer Alkohol-Lösung von Strychnin verwandelt er sich in krystallinisches Strychnineisencyanür, welches aber, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, rasch in das Doppelcyanid übergeht, unter Abscheidung einer blauen amorphen Substanz.

Das *Brucineisencyanür* (2 Bru $\dot{H}\dot{C}y$ + Fe $\dot{C}y$) + 2 $\dot{H}$ ist der entsprechenden Strychnin-Verbindung höchst ähnlich, verhält sich aber beim Erhitzen mit Wasser darin verschieden, dass sie einen blauen Niederschlag abscheidet, ohne Bildung der Cyanid-Verbindung.

Das *Brucineisencyanid* ist ebenfalls der entsprechenden Strychnin-Verbindung ganz ähnlich.

Eine *Verbindung von salzsaurem Strychnin mit Cyanquecksilber*, zusammengesetzt nach der Formel Str $\dot{H}\dot{C}y$ + 4

Hg Cy, entsteht, wenn man eine Lösung von salzsaurem Strychnin mit einer Lösung von Cyanquecksilber vermischt. Je nach der Concentration oder der Temperatur scheidet sich die Verbindung entweder sogleich oder erst später aus. Sie bildet farblose, perlmutterglänzende, rechtwinklig 4seitige Tafeln, seltener breite Prismen. Versuche an Thieren zeigten, dass sie eins der stärksten Gifte ist.

LXIII.

Ueber Preisser's Methode der Reindarstellung der organischen Pigmente und seine Theorie über deren Constitution; ferner über den Farbstoff der Anchusa tinctoria und des Sandelholzes.

Bolley macht (Ann. d. Chem. u. Ph. LXII, S. 129) auf eine Notiz Elsner's in Bezug auf Preisser's Arbeit *) aufmerksam, nach welcher man, Preisser's Angaben zuwider, eine farblose Verbindung zwischen Farbstoff und Schwefelwasserstoff annehmen muss, da beim Erhitzen der Verbindung, in dem Maasse, als Schwefelwasserstoff entweicht, die ursprüngliche Farbe der Farbstofflösung wieder eintritt. Der Verf. betrachtet ferner die einzelnen von Preisser dargestellten Farbstoffe und sagt in Bezug auf das *Brasilin*, welches Preisser in farblosen Nadeln erhalten hat und welches der Verf. darzustellen versuchte, dass er nur eine tiefrothe, ganz unkrystallinische Kruste erhielt. Ueber das *Carthamin* führt der Verf. Schlieper an, dem es nicht gelang, den Farbstoff aus der alkalischen Lösung durch Bleioxydhydrat niederzuschlagen. Das Pigment des *Sandelholzes:* der weingeistige Aufguss liefert mit Bleioxydhydrat ein farbloses Filtrat, in welchem, nicht in Uebereinstimmung mit Elsner's Angaben, kein Farbstoff wahrgenommen werden kann, während sich derselbe aus dem Schwefelblei mit Alkohol ausziehen lässt. Farbstoff der *Cochenille:* Preisser führt nicht an, dass derselbe bei gewöhnlicher Temperatur durch

*) Siehe meine Abhandlung üb. Hämatoxylin, d. J. XXIV, S. 215. *E.*

Digitized by Google

reines Bleioxydhydrat nicht gefällt wird; der in der Wärme gebildete Niederschlag giebt nach dem Zerlegen mit Schwefelwasserstoff ein fast farbloses Filtrat, während der Farbstoff dem Schwefelblei so innig anhängt, dass ihn weder Alkalien, noch Alkohol, noch Schwefelammonium auszuziehen vermögen.

In Bezug auf die Farbstoffe des *Krapps* führt der Verf. Schiel an, der dieselben nach Preisser's Vorschrift weder reduciren, noch entfärben konnte. Der Farbstoff der *Alkanna* wird ebenfalls aus der weingeistigen Lösung durch Bleioxydhydrat nicht gefällt.

Auf gleiche Widersprüche traf der Verf. bei Untersuchung des Farbstoffs der *Quercitronrinde* und glaubt, dass sich von den Farbstoffen der *Reseda luteola,* des Gelbholzes, des Orlean, der Avignonkörner, des Sumachs und von dem Chlorophyll, welche Preisser sämmtlich farblos krystallisirt dargestellt haben will, dasselbe sagen lasse. Preisser's aufgestelltem Satz: *die Lacke sind Salze* und *alle* Farbstoffe, ob in ungefärbtem oder gefärbtem Zustande, haben *saure* Reaction, wird vom Verf. in Betreff des Carthamins und des Alkannarothes widersprochen. Preisser suchte bekanntlich zu beweisen, dass die Lacke Salze seien, indem er eine wässrige Abkochung des Quercitrons, nachdem ihr durch Leimlösung die Gerbsäure genommen worden war, mit ein wenig Bleioxydhydrat schüttelte; wurde die überstehende, schön goldgelbe Flüssigkeit von Neuem mit Bleioxydhydrat behandelt, so sollte sich ein schöngelber, zweiter Niederschlag über dem erstern absetzen; aus diesem Verhalten und einigen Analysen schloss er, dass, je stärker ein Pigment gefärbt, d. h. je höher oxydirt es ist, um so grösser seine Sättigungscapacität sein solle. Der Verf. beweist, dass das von Preisser gewählte Beispiel, die Quercitronrinde, ein unglückliches sei und dass der Farbstoff derselben, nach Preisser's Methode dargestellt, wenig Sicherheit für ein reines Product darbietet. Ein zweites Hauptergebniss der Preisser'schen Abhandlung ist, *dass die verschiedenen Farbennüancen, die man in einer organischen Färbesubstanz trifft, nur Modificationen eines und desselben Principes seien,* was er durch ein unpassendes Citat aus Persoz's Lehrbuche und ausser einigen unhaltbaren Analysen noch durch die Formel des Carthamins $C_{26} H_9 O_5$ und des Carthameïns $C_{26} H_9 O_7$ zu beweisen sucht. Nach dem Verf. können

Digitized by Google

aber Preisser's Analysen, namentlich die Formel des Carthameïns, wenig Vertrauen erwarten, da man sich durch das Indigweiss und Indigblau und namentlich durch das Hämatoxylin und Hämateïn überzeugen könne, dass das von Preisser aufgestellte Theorem durchaus unwahr sei. — *Den rothen Farbstoff der Anchusa tinctoria* untersuchten schon Pelletier und John; Bolley und Wydler nahmen die Untersuchung von Neuem vor. Jedem Techniker ist es bekannt, dass die Lösung dieses Farbstoffes durch Kochen verändert wird; die Untersuchung der Verfasser ging hauptsächlich darauf, über die Veränderung dieses Körpers näheren Aufschluss zu erlangen; zu diesem Zwecke wurden die Wurzeln zuerst mit kaltem Wasser ausgezogen, um die braune Materie zu entfernen. Die hiernach bei gelinder Wärme getrockneten Wurzeln wurden mit Alkohol ausgezogen; beim Abdestilliren des Alkohols verwandelte sich die rothe Farbe in eine violette und dann in eine graugrüne, wie es schon Pelletier und John bemerkten. Da die Verf. fanden, dass ein geringer Zusatz von Salzsäure das Verderben des Farbstoffes verhindere, empfehlen sie dieses Verfahren den Technikern, um die Lösung dieses Farbstoffes aufbewahren zu können. Die mit Salzsäure versetzte Lösung wurde bis zur gänzlichen Entfernung des Weingeistes abgedampft und die zurückbleibende dickliche Brühe mit Aether geschüttelt, welcher sich dadurch dunkelroth färbte. Die Aetherlösung wurde so oft mit Wasser geschüttelt, bis sie sich vermindert hatte und dickflüssig geworden war. Beim Verdunsten blieb eine dunkelrothe, harzähnliche Masse zurück, die alle schon von Pelletier angegebenen Eigenschaften hatte, ausser dass sie nicht sauer, sondern vollkommen neutral reagirte, weshalb die Benennung Anchusasäure in *Anchusin* umgewandelt werden muss. Alkalien färben die weingeistige Lösung blau, Säuren fällen braunrothe Flocken. Die Elementaranalyse wurde mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt und gab: C 71,44, H 6,80, O 21,76, entsprechend der Formel: $C_{35}\,H_{20}\,O_8$, während Pelletier's Analyse zu der Formel $C_{17}\,H_{10}\,O_4$ führte. Die oben angegebene Veränderung des Farbstoffes beim Abdestilliren der weingeistigen Lösung ohne Salzsäurezusatz zerlegt denselben in einen in Aether mit grüner Farbe und einen in Wasser mit brauner Farbe löslichen Stoff. Die grüne Substanz des *Alkannagrüns*

Digitized by Google

ist zusammengesetzt: $C_{34} H_{22} O_8$ und seine Bildung aus dem rothen Stoffe erklärt sich auf folgende Weise:

$$C_{35} H_{20} O_8 + 2 H O = C_{34} H_{22} O_8 + C O_2;$$

die in Wasser lösliche braune Substanz ist zusammengesetzt: $C_{29} H_{15} O_{28} + N H_4 O$.

Den Farbstoff des Sandelholzes, der zuerst von Pelletier dargestellt und von Preisser unter andern Farbstoffen mit abgehandelt wurde, untersuchte Bolley von Neuem; er nahm als Material zur Darstellung des Farbstoffes 1) die innern hellen Stücke eines Sandelstammes und 2) eine dunkle Sorte; aus der ersteren Sorte wurde der Farbstoff auf zweierlei Art, 1) durch Ausziehen des Holzes mit Alkohol und Fällen des Auszuges mit Wasser, 2) durch Ausziehen des Holzes mit Kali und Fällen des Auszuges mit Salzsäure dargestellt; der letztere Niederschlag wurde in Alkohol gelöst und aus der Lösung mit Wasser gefällt. Vor der Elementaranalyse mussten die Niederschläge längere Zeit bei 100° erhalten werden, um den Alkohol zu entfernen. Die unter I und II angeführten Resultate lieferte die Analyse des Weingeistextracts der helleren Sorte, III und IV der dunkleren Sorte und V und VI der in Alkohol aufgelöste und mit Wasser gefällte alkalische Auszug:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	67,22	67,16	65,28	66,18	64,26	64,65
Wasserstoff	5,67	6,02	5,55	5,43	5,27	4,88.

Aus diesen Analysen geht hervor, dass die dunklere Sorte höher oxydirt war und die hellere, mit Kali behandelte, Sauerstoff während der Behandlung aufgenommen hatte. Versuche, das Aequivalent des Farbstoffes im Bleiniederschlage zu ermitteln, waren fruchtlos, da der Bleigehalt des Niederschlags nicht constant erhalten werden konnte. Der Farbstoff des helleren Holzes gab bei zwei Analysen 32,18 und 31,38 p. C. Bleioxyd, er lieferte ferner 62,80 p. C. Kohlenstoff, 4,74 p. C. Wasserstoff und 32,46 p. C. Sauerstoff. — Bei Vergleichung der analytischen Resultate scheint es, als könne man aus Nro. I alle folgenden herleiten, wenn man annimmt, dass Sauerstoff an die Stelle des Wasserstoffs getreten sei, denn:

I. $= C_{54} H_{28} O_{16}$
II. $= C_{54} H_{26} O_{18}$
III. $= C_{54} H_{25} O_{19}$
IV. $= C_{54} H_{23} O_{21}$.

Die Eigenschaften der unter I, II und III genannten Präparate

waren kaum verschieden, nur schien es, dass I leichter schmolz als II und diess leichter als III. Da übrigens kein völliges Flüssig-, sondern nur ein Teigigwerden stattfindet, so lässt sich hierüber keine sichere Angabe machen. Alle drei Präparate sind glänzende, dunkelrothe, harzähnliche Massen, die rothe Pulver geben und sich verhalten, wie Pelletier angiebt. Da aber derselbe bei der Analyse dieses Farbstoffes 75,08 Kohlenstoff und 6,37 Wasserstoff erhielt und diese Zahlen wesentlich von denen des Verfassers abweichen, so lässt sich annehmen, dass Pelletier's Santalin nicht in die Reihe der oben angeführten Körper gehört.

LXIV.

Ueber die Cochenille.

Warren de la Rue schied (Ann. d. Chem. u. Ph. LXIV, S. 9) den Farbstoff daraus ab, indem er die wässrige Abkochung der Cochenille mit basisch-salpetersaurem Bleioxyde versetzte, den dadurch entstandenen Lack in Wasser suspendirte, mit Schwefelwasserstoff zersetzte, die tiefrothe Flüssigkeit vom Schwefelblei abfiltrirte und dieselbe im Wasserbade bis zur Sirupsdicke abdampfte; sie wurde dann bei 38° getrocknet. Die halbfeste Substanz, die der Verf. rohe *Carminsäure* nennt, reinigte er durch Fällen mit essigsaurem Bleioxyd und Zersetzen des Niederschlags durch Schwefelwasserstoff, Abdampfen im Wasserbade und zuletzt im luftleeren Raume; um sie völlig von Phosphorsäure zu befreien, wurden 3 Viertheile der Bleiverbindung, wie oben angegeben, zersetzt und die Carminsäure wie gewöhnlich zur Trockne verdampft. Die trockne Masse wurde in kaltem absolutem Alkohol gelöst, im Wasserbade bis zum Sieden erhitzt, mit dem zurückbehaltenen Viertel carminsaurem Bleioxyd gemischt und die Flüssigkeit mehrere Stunden lang im Sieden erhalten. Die Phosphorsäure wurde dadurch an Bleioxyd gebunden, während eine äquivalente Menge Carminsäure frei wurde. Den Resultaten der Analyse der reinen *Carminsäure* entspricht die Formel:

$$C_{14} H_7 O_8,$$

die Zusammensetzung des Kupfersalzes macht es aber wahr-

Digitized by Google

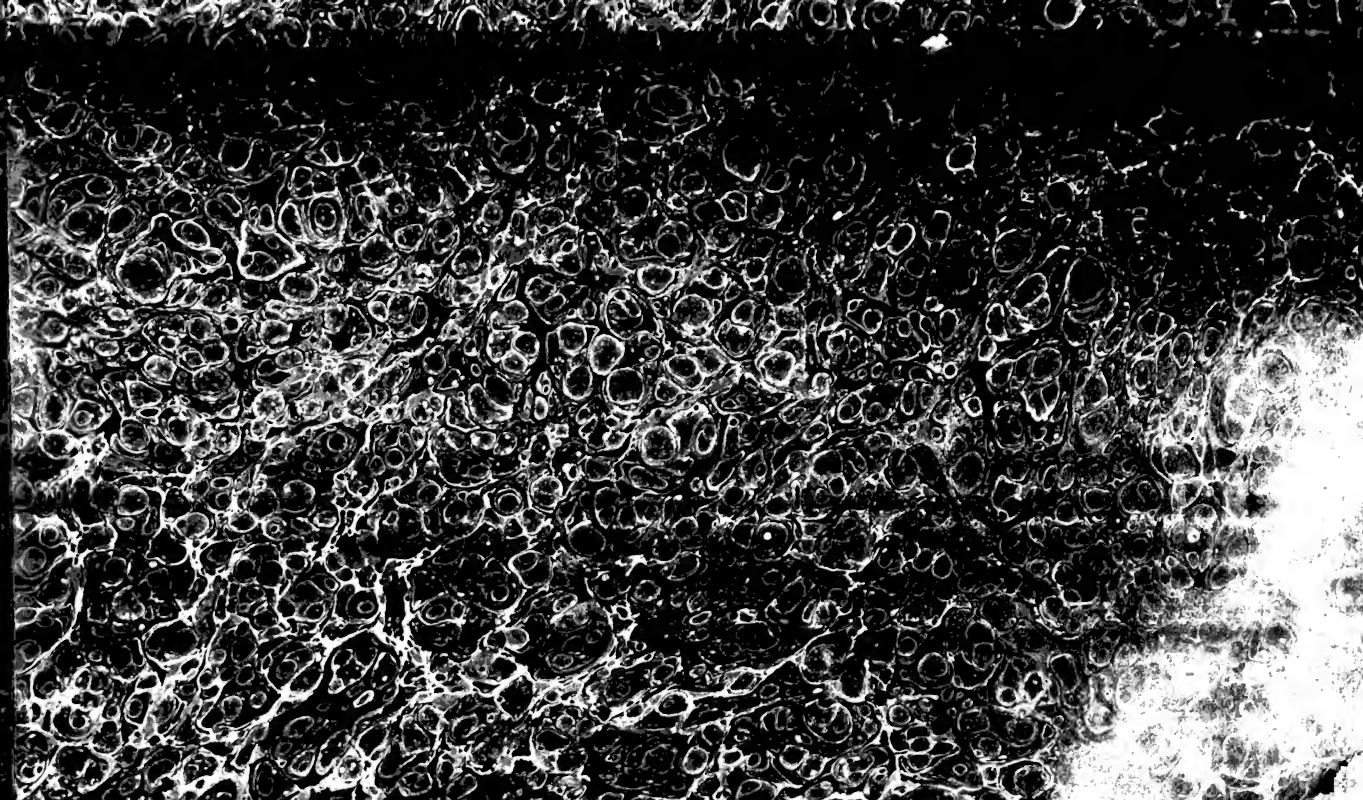
scheinlich, dass diese Formel verdoppelt werden muss. Die Carminsäure ist eine purpurbraune, zerreibliche Masse, die sich in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen, wenig aber in Aether löst; sie löst sich ohne Zersetzung in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure. Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure zerlegen dieselbe. Sie verträgt eine Temperatur von 136°; höher erhitzt, entwickelt sich eine saure Flüssigkeit. Die wässrige Lösung der Carminsäure reagirt schwach sauer und wird durch Alkalien nicht gefällt, in der weingeistigen Lösung hingegen entstehen purpurrothe Niederschläge; eben so verhalten sich die alkalischen Erden; schwefelsaure Thonerde giebt keinen Niederschlag, auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak aber entsteht sogleich ein carminrother Lack. Die essigsauren Metalloxyde geben ebenfalls purpurrothe Niederschläge. Das carminsaure Kupferoxyd stellt nach dem Trocknen eine bronzefarbige, harte Masse dar, die procentische Zusammensetzung desselben stimmt mit der Formel: $Cu\ O + C_{28}\ H_{14}\ O_{16}$ überein. — Durch Einwirkung der Salpetersäure auf Carminsäure bildete sich neben Oxalsäure noch eine eigenthümliche Säure, die *Nitrococcussäure;* sie krystallisirt in rhombischen Platten von rein gelber Farbe, löst sich in kaltem, leichter in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. Diese Lösungen färben die Haut gelb. Schwefelammonium zersetzt sie unter Abscheidung von Schwefel und Bildung einer neuen, nicht weiter untersuchten Säure; alle Salze der Nitrococcussäure sind in Wasser löslich und detoniren beim Erhitzen. Ihre Formel ist:

$$C_{16}\ H_5\ N_3\ O_{18} + 2\ H\ O.$$

Diese Säure steht der Kohlenstickstoffsäure und der Oxypikrinsäure sehr nahe, unterscheidet sich aber von diesen durch die grössere Löslichkeit ihrer Salze. — Bei Untersuchung der Mutterlauge, aus welcher die Carminsäure abgeschieden worden war, fand sich eine kreideartige Materie und ein krystallinischer Körper; letzterer wurde analysirt und die Resultate der Analyse, die durch die Formel $C_{18}\ H_{11}\ N\ O_6$ ausgedrückt wurden, so wie alle Eigenschaften dieses Körpers führten den Verf. auf die Vermuthung, dass er identisch mit dem von Liebig im Käsestoff entdeckten *Tyrosin* sei.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google